F1103

R

REFERÁLVA

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 11
N° 1
Janvier 1966

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

11, 1–154 (1966) Bucarest

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIȚESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Collège de rédaction :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, M. IONESCU et CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, et Pr G. OSTROGOVICH.

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an.

Le prix d'un abonnement est de 144 lei.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

23, str. Dumbrava Roșie, Bucarest, 9, Roumanie.

F1103

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 11, Nº 1 Janvier 1966

Page

I. G. MURGULESCU et O. RADOVICI, Le comportement électrochimique de quelques alliages binaires d'Al et Mg dans les solutions d'halogénure de potassium . . . . 3–11 ✓

I. G. MURGULESCU and E. SEGAL, Thermal decomposition kinetics of some complex amines. IV 13–19

I. G. MURGULESCU und Z. SIMON, Kinetische Untersuchungen der *cis-trans* Isomerisationen. II. Berechnung der Aktivierungsenergie für Stilben- und Azobenzol-Derivate 21–28

S. STERNBERG and C. HERDLICKA, Thermodynamic properties of the molten mixture NaBr + NaCl 29–34

Z. SIMON, Kinetische Untersuchungen der *cis-trans* Isomerisationen. III. Photochemische Isomerisationen 35–45

GABRIELA KISS-IMREH, ZOLTÁN SZÉKELY et RALUCA RIPAN, Etude spectrophotométrique du système azotate d'uranyle — salicylaldoxime 47–51 ✓

CONST. GH. MACAROVICI, EMILIA MOŢIU et EUGENIA PERŢE, Etudes des combinaisons complexes aux dérivés diamino-diphényliques. XIV. Les combinaisons du chlorure de zirconyle avec quelques bases Schiff de la benzidine 53–58

CONST. GH. MACAROVICI, EUGENIA PERŢE et EMILIA MOŢIU, Bis-acétylacétone-éthylènediimines de zirconium et de thorium . . . . 59–66 ✓

С. ЦИЛЕНСКИ, И. МЫНДРУ и Д. ЧАКЭРЯНУ, Исследования в области коллоидной химии кремниевой кислоты. III. Сравнительное вискозиметрическое исследование кислых и щелочных золей кремнекислоты 67–78

P. SPACU und ILEANA ALBESCU, Refraktometrische Untersuchung über die Bildung der komplexen Samariumhalogenide in wäßriger Lösung . . . 79–83

IOAN NIEDERKORN and ANDREI WOHL, Thermodynamic study on advanced purification of Silicon. I. The study of the equilibrium in the system Si, SiCl, $SiCl_2$, H_nSiCl_{4-n} ($n = 0 \ldots 4$), HCl and H_2 85–101

Page

E. ANGELESCU, A. NICOLESCU et EM. BĂRBULESCU, Recherches dans le domaine des substances tensio-actives cationiques. III. La tension interfaciale du système eau-benzène en présence du chlorure de N-cétyl-γ-picolinium 103–108

A. T. BALABAN and N. S. BĂRBULESCU, Conversion of dicyclic 1,5-diketones into pyrylium salts . . . . 109–112 ✓

E. ANGELESCU et MINODORA RADU, Relations entre la conductibilité électrique et le degré de dispersion des colloïdes lyophiles. VII. La conductibilité électrique du système: stéarate de sodium-chlorure de sodium-*ortho*-crésol-eau 113–121

I. V. NICOLESCU et ANTOANETA SUCEVEANU, L'étude des catalyseurs solides pour l'oxydation des hydrocarbures. I. Influence de la température, des adjonctions alcalines et du milieu oxydant ou réducteur sur la conductivité électrique du pentoxyde de vanadium . . . . 123–129 ✓

E. ANGELESCU et MINODORA RADU, Cinétique de gélification des savons de sodium aux chaînes hydrocarbonées de différentes longueurs 131–137

J. REICHEL, A. BALINT und A. DEMIAN, Über Absorptionsspektren von substituierten 2,4-Diarylamino-6-chlor-s-triazinen 139–150

SIMION GOCAN, CANDIN LITEANU, ILEANA LUKÁCS and CONSTANŢA STRUSIEVICI, Vanadates. VII. Electrical conductivity of sodium vanadium "bronzes" 151–153

Rev. Roumaine Chim.

11, 1–154 (1966) Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 3–11 (1966)

LE COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DE QUELQUES ALLIAGES BINAIRES D'Al ET Mg DANS LES SOLUTIONS D'HALOGÉNURE DE POTASSIUM

I. G. MURGULESCU et O. RADOVICI

Institut de Chimie Physique de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Reçu le 9 avril 1965

On a étudié le comportement galvanostatique et potentiostatique de quelques alliages binaires Al–Mg en solutions de KF, KCl, K Br et KI. Par la méthode galvanostatique on a montré que les réactions anodiques sont influencées par la nature de l'anion. Par la méthode potentiostatique on a mesuré la vitesse des processus anodiques et cathodiques et on a montré aussi l'influence de l'adsorption spécifique des anions sur la vitesse de corrosion.

Les alliages binaires d'Al-Mg contenant 2 à 10% Mg constituent une solution de magnésium dans l'aluminium. Mais à la température ambiante, la solubilité du magnésium dans l'aluminium ne dépasse pas 1%. Les alliages peu riches en magnésium ont la tendance à séparer l'excès de magnésium sous la forme d'un composé intermétallique (Al-Mg) dénommé α.

La précipitation de la phase α (Al-Mg) est en fonction de la température et du temps. À la température ambiante, la précipitation a lieu très lentement (quelques années). À des température plus élevées, la précipitation a lieu en quelques mois. À la suite de la précipitation de cette phase, la susceptibilité à la corrosion intercristalline des alliages Al-Mg s'accroît considérablement. De ce fait les recherches concernant la corrosion des alliages en question accordent à ce phénomène une attention particulière. On connaît de nombreux travaux sur la corrosion sous tension des alliages Al-Mg, parmi lesquels nous citons. [1–6] Bukowieki[7] a effectué des recherches sur la résistance à la corrosion en différents milieux, d'un alliage d'Al à 2% de Mg.

---

[1] V. I. Elaghin et E. V. Exina, *Zavodskaya lab.*, **25**, 703 (1959).

[2] W. J. Vance, *J. Appl. Chem.*, **8**, 18 (1958).

[3] E. Gebhart et H. Beyer, *Z. Metallkunde*, **48**, 232 (1957).

[4] E. Hugony et M. Monticelli, *Aluminio*, **25**, 375 (1956).

[5] E. H. Dix Jr., A. Anderson, M. Byron et S. Shumaker, *Corrosion*, **15**, 55 (1959).

[6] F. F. Booth et H. P. Godard, „1st International Congress on Metallic Corrosion", Butterworth, London, 1961, p. 26.

[7] A. Bukowieki, *Werkstoffe u. Korrosion*, **10**, 91 (1959).

Moins nombreuses sont les recherches sur le comportement électrochimique des alliages Al-Mg, parmi lesquelles nous citons celles d'Akimov[8], effectuées sur un alliage d'Al à 2,25 % Mg dans des solutions neutres. Les essais d'Akimov ont montré que la vitesse de corrosion augmente, dans ces conditions avec la température, pour atteindre un maximum à 50°. Trifel, Seifer et Sinitsina [9] ont étudié le comportement électrochimique des alliages Al-Mg dans l'eau de mer. M. Pourbaix [10] a montré les courbes de polarisation potentio-dynamique d'un alliage Al-5 % Mg, ayant subi différents traitements thermiques dans une solution 0,1 m de sulphate de sodium, à un pH = 7,5.

Dans le présent travail nous avons suivi le comportement cathodique et anodique de trois catégcries d'alliages Al-Mg dans des solutions 0,5 m de KF, KCl, KBr et KI, dans le but de déterminer l'influence de la nature des anions F^-, Cl^-, Br^- et I^- sur la cinétique des processus anodiques électrodiques et cathodiques d'une part et de l'augmentation de la teneur en Mg sur la vitesse de corrosion d'autre part.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Electrodes. On a employé pour les épreuves des électrodes circulaires de 1 cm², confectionnées en alliages binaires Al—Mg d'une teneur en Mg égale à : I = 2 %; II = 5 %; III = 6 %.

Comme électrode de référence on a employé une électrcde saturée en calomel.

Solutions. Les déterminations électrochimiques ont été effectuées dans des solutions 0,5 m de KF, KCl, KBr et KI. Pour la préparation des solutions on a employé des substances de grade p. a.

Schéma électrique de travail. Pour la détermination des potentiels d'électrode stationnaires, on a employé le potentiomètre compensateur du type QTK. Dans le schéma galvanostatique on a employé comme source du courant un générateur de courant continu stabilisé de 300 V/100 mA type 1832/c. Pour le réglage de l'intensité du courant on a employé des résistances en série, dont les valeurs étaient comprises entre 1 kilohm et 2 mégohms. Les variations dans le temps du potentiel électrodique en fonction de l'intensité du courant appliqué ont été observées à l'aide d'un oscillographe NO.

L'intensité du courant de polarisation à été déterminée à l'aide d'un milliampermètre de classe 0,5.

Dans le schéma potentiostatique on a employé un potentiostat électronique afin de maintenir le potentiel de l'électrode polarisé à une valeur constante.

Mode de travail. Pour la détermination des potentiels stationnaires, on a observé pendant 80 minutes la variations des potentiels d'électrode.

---

[8] G. V. Akimov et V. V. Romanov, *Trudy Inst. Fiz. Khim. Akad. Nauk. SSSR*, 4, 50 (1955).

[9] M. G. Trifel, A. L. Seifer et In. E. Sinitsina, *Isvestia Akad. Nauk Azerbaidzhanskoi SSR*, **5**, 43 (1956).

[10] M. Pourbaix, "Ist. International Congress on Metallic Corrosion", Butterworth, London, 1961, p. 525.

Par la méthode galvanostatique on a observé le comportement anodique des électrodes sous l'action de courants d'intensités constante de 0,1 mA, 0,5 mA, 1 mA et 5 mA. Chaque détermination était faite après un intervalle de 20 minutes, afin de permettre au potentiel électrodique de prendre la valeur stationnaire initiale.

On a tracé aussi les courbes de polarisation anodique et cathodique, par voie potentiostatique. On a relevé d'abord la courbe anodique et ensuite, après une demi-heure repos, la courbe cathodique.

Toutes les déterminations ont été effectuées à la température de 25° ± 0,1°.

RÉSULTATS

Potentiels stationnaires

Dans les figures 1–4 sont présentés les diagrammes de la variation du potentiel d'électrode en fonction du temps, pour les trois alliages mentionnés dans des solutions de halogénures de potassium. L'allure de ces courbes montre que le Mg a une influence négligeable sur l'établis-

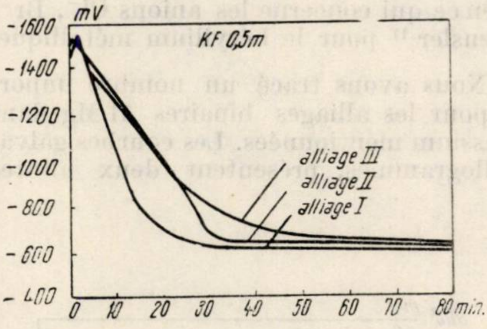


Fig. 1. — Changement de la tension d'électrode dans KF 0,5 M.

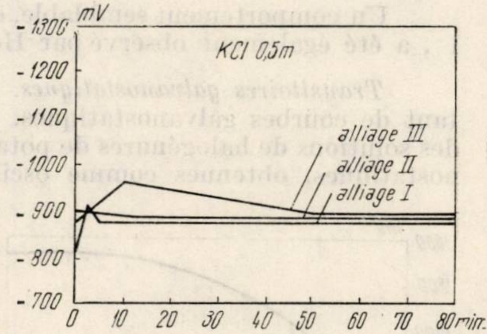


Fig. 2. — Changement de la tension d'électrode dans KCl 0,5 M.

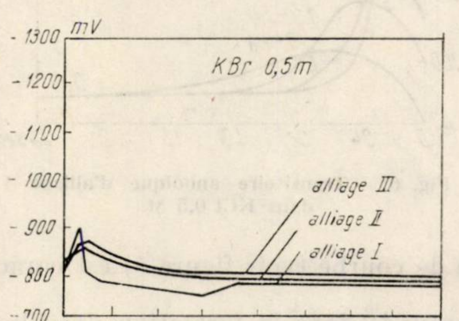


Fig. 3. — Changement de la tension d'électrode dans KBr 0,5 M.

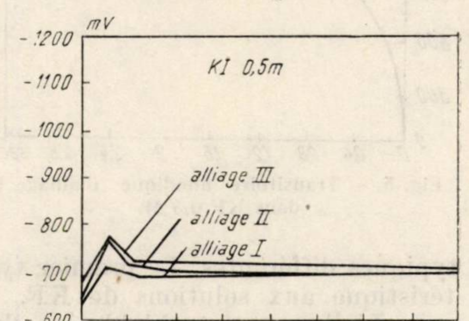


Fig. 4. — Changement de la tension d'électrode dans KI 0,5 M.

ement de l'état stationnaire du processus de corrosion. Par contre, la variation du potentiel électrodique stationnaire est fortement influencée par la nature de l'électrolyte et plus précisement par la nature de l'anion.

A l'état stationnaire, les potentiels électrodiques des alliages en fonction de l'anion de l'électrolyte (Cl^-, Br^-, I^-, F^-) sont indiqués dans le tableau suivant :

Tableau 1

Les valeurs de la tension d'électrodes I – III dans KF ; KCl ; KBr ; KI.

Électrolyte	Potentiel d'électrode
KCl 0,5 m	– 880 mV ± 10 mV
KBr 0,5 m	– 790 mV ± 10 mV
KI 0,5 m	– 710 mV ± 10 mV
KF 0,5 m	– 610 mV ± 10 mV

Un comportement semblable, en ce qui concerne les anions Cl^-, Br^-, I^-, a été également observé par Heusler [11] pour le béryllium métallique.

Transitoires galvanostatiques. Nous avons tracé un nombre important de courbes galvanostatiques, pour les alliages binaires Al-Mg dans des solutions de halogénures de potassium mentionnées. Les courbes galvanostatiques, obtenues comme oscillogrammes, présentent deux allures typiques différentes. Le premier type de courbe (voir figure 5) est caractéristique aux solutions de KF.

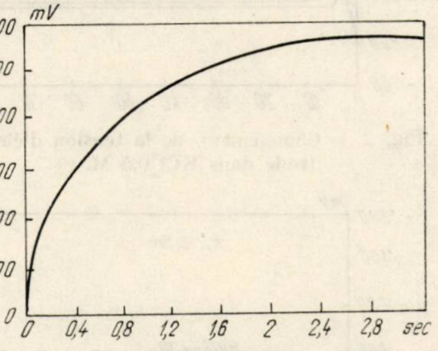


Fig. 5. — Transitoire anodique d'alliage I dans KF 0,5 M.

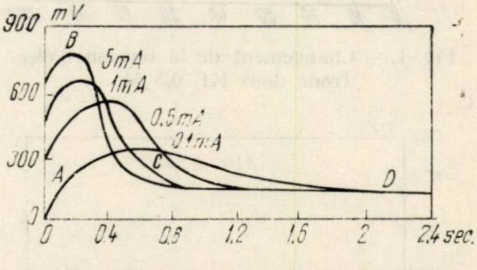


Fig. 6. — Transitoire anodique d'alliage I dans KCl 0,5 M.

L'allure est semblable à celle trouvée dans la formation des films d'oxydes par anodisation de l'aluminium.

La première partie de la courbe correspond à la charge de la couche double qui s'accroît lorsque l'intensité du courant augmente l'autre partie, à l'augmentation du potentiel par suite de la croissance de la couche protectrice déposée sur la surface métallique.

---

[11] K. E. Heusler, *Z. Electrochem.*, **65**, 192 (1961).

Le deuxième type de courbe caractérise les alliages binaires Al-Mg polarisés anodiquement en solutions de KCl, KBr et KI (voir figure 6). Les courbes de ce type montrent une croissance du potentiel jusqu'à un maximum, suivie d'une chute de potentiel et de l'établissement d'un état stationnaire. La courbe, dans sa partie croissante, indique une charge importante de la couche double.

Courbes de polarisation potentiostatique

Dans les figures 7—10 sont montrées les courbes de polarisation anodique et cathodique. La figure 7 représente les diagrammes tension/ /densité du courant pour les alliages binaires dans une solution de KF.

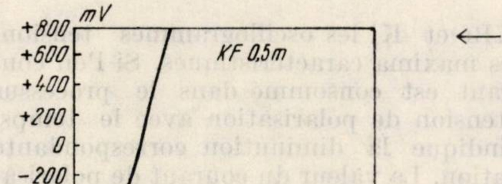


Fig. 7. — Diagrammes de polarisation potentiostatique d'alliage I dans KF 0,5 M.

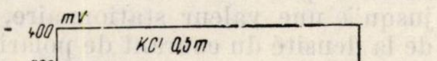


Fig. 8. — Diagrammes de polarisation potentiostatique d'alliage I dans KCl 0,5 M.

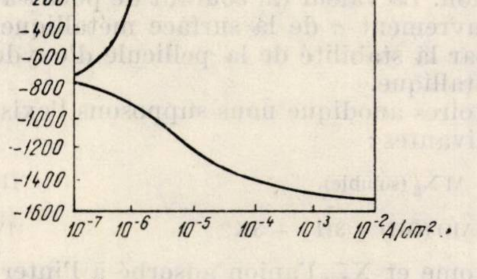


Fig. 9. — Diagrammes de polarisation potentiostatique d'alliage I dans KBr 0,5 M.

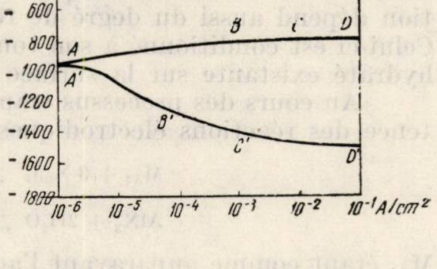


Fig. 10. — Diagrammes de polarisation potentiostatique d'alliage I dans KI 0,5 M.

Les figures 8 à 10 représentent les diagrammes tension/densité de courant pour les processus anodiques et cathodiques des mêmes alliages dans des solutions de KCl, KBr et KI.

DISCUSSION

Dans le cas du fluorure de potassium les réactions anodiques suivantes se produisent au cours des essais galvanostatiques

$$M_{Al} + 3\,F^-_{ads} \longrightarrow Al\,F_3 \qquad I$$

$$AlF_3 + 3\,KF \longrightarrow (AlF_6)K_3 \qquad II$$

M_{Al} étant d'après Lorentz et Vetter[12] l'ad-atome existant à la surface de l'alliage et F^-_{ads} représentant l'anion dans la solution[13]. On peut admettre que par un « sealing-proces »[14] le AlF_3 et l'$(AlF_6)K_3$, qui sont des substances difficilement soluble, se déposent dans les pores de la couche préexistante d'oxyde de la surface métallique ce qui contribue à la formation d'une couche protectrice compacte. Par suite, la vitesse du processus anodiques est contrôlée par le passage de l'ion d'aluminium du réseau cristallin par la pellicule formée.

Dans les solutions de KCl, KBr et Ki les oscillogrammes tension/temps de la figure 6 présentent des maxima caractéristiques. Si l'on considère que dans le point B le courant est consommé dans le processus électrodique, l'abaissement de la tension de polarisation avec le temps, jusqu'à une valeur stationnaire, indique la diminution correspondante de la densité du courant de polarisation. La valeur du courant de polarisation dépend aussi du degré de recouvrement σ de la surface métallique. Celui-ci est conditionné à son tour par la stabilité de la pellicule d'oxyde hydraté existante sur la surface métallique.

Au cours des processus transistoires anodique nous supposons l'existence des réactions électrodiques suivantes :

$$M_{Al} + 3\,X^-_{ads} \rightleftharpoons Al\,X_3\ \text{(soluble)} \qquad III$$

$$AlX_3 + 2H_2O \rightleftharpoons AlO\,(OH) + 3H^+ + 3X^- \qquad IV$$

M_{Al} étant comme auparavant l'ad-atome et X^-_{ads} l'anion adsorbé à l'interface. Les réactions III et IV montrent que dans le cas de KCl, KBr et KI les produits de réaction résultant du processus sont solubles et hydrolysables avec la mise en liberté d'ions d'hydrogène, qui exercent à leur tour une action dissolvante sur la couche d'oxide.

Il est à remarquer que dans les essais galvanostatiques le degré de recouvrement de la surface de l'alliage σ est directement proportionnel à la densité de courant anodique, i_a, et inversement proportionnel à la quantité d'ions d'hydrogène provenant de l'hydrolyse des halogénures d'ad-atome M_{Al}

$$\sigma = K \frac{1}{H^+} \cdot i_a$$

---

[12] K. J. Vetter, „Elektrochemische Kinetik", Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1961, p. 76—80; 111—113; 124—125; 455—457.

[13] W. Lorenz, *Z. Phys. Chem.*, **202**, 275 (1953). K. J. Vetter, „Elektrochemische Kinetik", Springer Verlag Berlin, 1961, p. 119—120.

[14] T. P. Hoar, *Electrochim. Acta*, **7**, 333 (1962).

Si l'on considère que i_a est donné par la formule de Tafel :

$$i_a = i_0 \exp \frac{\alpha F}{RT} \eta$$

on peut écrire

$$\sigma = \frac{1}{H^+} i_0 \exp \frac{\alpha F}{RT} \eta$$

De cette façon la diminution de la surtension sur la portion B—C des diagrammes devient expliquable : les ions formés dans la solution sous l'action du courant anodique dissouent graduellement la couche, augmentant dès lors la surface de réaction de l'alliage et diminuant d'une manière correspondante la densité de courant et la surtension.

Après la dissolution de la couche initiale d'oxyde (hydroxyde) il s'établit un état stationnaire correspondant aux propriétés de l'électrode dépourvu de couche protectrice, la vitesse du processus étant controlée par le passage de l'ion métallique dans la solution.

L'adsorption spécifique des anions Cl^-, Br^-, I^- produit une augmentation de la surtension des processus électrodiques ; ce phénomène est d'autant plus important que la capacité d'adsorption spécifique de l'anion respectif est plus grande. [12, 15, 16]

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus concordent avec cette conclusion, car conformément aux figures 8—10, l'effet d'augmentation de la surtension anodique dans les parties B—C des courbes de polarisation, est produit dans l'ordre $Cl^- < Br^- < I^-$, c'est-à-dire dans l'ordre de la croissance de la capacité d'adsorbtion des anions respectifs ($Cl^- < Br^- < I^-$). Mais l'augmentation de la capacité de polarisation anodique entraîne des modifications quant à la réaction qui contrôle le processus de corrosion. On constate par exemple, que dans le cas de la solution de KCl la réaction cathodique a un rôle plus important que la réaction anodique, dans la cinétique des processus de corrosion.

Dans les solutions de KBr et surtout dans les solutions de KI, le contrôle mixte des réactions cathodiques et anodiques est evident. Cet effet a lieu dans les parties BC des courbes anodiques. Dans le tableau qui suit sont portées les valeurs :

$$\frac{\partial V}{\partial \log i} = \frac{mV}{\mu_A}$$

pour les processus cathodiques et anodiques, en fonction de l'anion.

---

[15] A. N. Frumkin, *Z. Physik*, **35**, 792 (1926).

[16] A. N. Frumkin, *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, **85**, 375 (1952) ; *Z. Electrochem.*, **59**, 807 (1955) ; *Z. Phys. Chem. A.*, **164**, 121 (1933).

En influençant la polarisation, les anions Cl^-, Br^-, I^- influencent implicitement l'intensité du courant de corrosion (i_{cor}). Ainsi, à l'aide des courbes de polarisation anodique et cathodique, on obtient les valeurs suivantes :

Tableau 2

Les valeurs de constantes de Tafel des alliages

$\partial v/\partial \log i$	mV/μ_A	Solution
Anodique	Cathodique	
0,8	3,0	KCl
2,4	2,0	KBr
3,0	1,8	KI

Tableau 3

Les valeurs des courants de corrosion (i_{cor}) des alliages

$i_{cor_{Cl^-}} = 3,5.10^{-6}$	A/cm^2
$i_{cor_{Br^-}} = 2,8.10^{-6}$	A/cm^2
$i_{cor_{I^-}} = 2,2.10^{-6}$	A/cm^2

Les valeurs sont relativement faibles et montrent que, bien que le film d'oxydes ne soit pas compact, l'adsorbtion spécifique des anions, en l'absence du courant de polarisation, permet le blocage de la surface libre de réaction métal-électrolyte. Plus l'adsorbtion spécifique est forte, d'autant plus faible est la possibilité de réaction métal-électrolyte, ce qu'entraîne la diminution de l'intensité du courant de corrosion. Pour cette raison le courant de corrosion satisfait à la régularité :

$$i_{cor_{Cl^-}} > i_{cor_{Br^-}} > i_{cor_{I^-}}$$

Dans les solutions de KCl, de KBr et de KI, les courbes de polarisation anodique montrent une augmentation importante de l'intensité du courant dans la partie C—D, sans que le potentiel électrodique puisse encore augmenter. Cela prouve que pour un potentiel de — 500—600 mV, le film existant est complètement détruit, suivant les réactions décrits ci-dessus, rendant donc possible la dissolution libre du métal dans la solution.

Le processus anodique a lieu avec un fort dégagement d'hydrogène suivant la réaction :

$$2\,Al + 6\,H_2O \rightarrow 2\,Al\,(OH)_3 + 3\,H_2$$

Dans les solutions de KF $i_{cor_{F^-}} = 5 \times 10^{-7} A/cm^2$ (voir tableau 3). Cette faible intensité du courant est due au fait que la surface métallique est recouverte d'une couche compacte et insoluble de mélange d'oxyde et de clorure d'Al et de Mg, la vitesse du processus étant donnée par la vitesse de migration de l'ion métallique à travers le film et par le processus anodique de son épaississement. Pour cette raison, la croissance du potentiel est extrêmement forte, même pour des intensités de courant très faibles, le contrôle du processus ayant un caractère exclusivement anodique.

Enfin, nos essais nous mènent à la conclusion que la variation de la teneur en Mg de 2–6% des alliages binaires étudiés n'a pratiquement aucune influence sur la cinétique des processus électrodiques.

verte d'une couche compacte et insoluble de mélange d'oxyde et de clorure d'Al et de Mg, la vitesse du processus étant donnée par la vitesse de migration de l'ion métallique à travers le film et par le processus anodique de son épaississement. Pour cette raison, la croissance du potentiel est extrêmement forte, même pour des intensités de courant très faibles, le contrôle du processus ayant un caractère exclusivement anodique.

Enfin, nos essais nous mènent à la conclusion que la variation de la teneur en Mg de 2 – 6% des alliages binaires étudiés n'a pratiquement aucune influence sur la cinétique des processus électrodiques.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 13–19 (1966)

THERMAL DECOMPOSITION KINETICS OF SOME COMPLEX AMINES. IV

I. G. MURGULESCU and E. SEGAL
Physical Chemistry Laboratory of the Bucharest University

Received April 6, 1965

The decomposition kinetics of nickel chloride complex amines is studied by the thermogravimetric technique. A plausible interpretation is offered for the variation of the reaction order at various stages of decomposition.

In a previous paper, [1] we have presented the results obtained in the kinetic study of the isothermal decomposition of nickel chloride hexamine. Decomposition was pursued till diamine was obtained. The kinetics of the process was expressed by a linear law, corresponding to the zero order. According to the data existing in literature,[2] the decomposition of nickel chloride hexamine until the reaching of anhydrous halide takes place in the following three stages :

$$[Ni(NH_3)_6]\,Cl_2(s) \rightarrow [Ni(NH_3)_2]\,Cl_2(s) + 4NH_3(g) \tag{I}$$

$$[Ni(NH_3)]\,Cl_2(s) \rightarrow [Ni(NH_3)]\,Cl_2(s) + NH_3(g) \tag{II}$$

$$[Ni(NH_3)]\,Cl_2(s) \rightarrow NiCl_2(s) + NH_3(g) \tag{III}$$

For a complete kinetic study, the kinetic parameters of these stages have to be known. Since under the conditions of our previous work, only the first stage could be followed, we resume here the study, by the thermogravimetric method which enables us to obtain the kinetic data, concerning all these three stages. One of the available methods for the study of the kinetic parameters by means of the thermogravimetric data, which was found convenient for the solving of our problem, was given by Freeman and Carroll. [3] The working formula they made use of in deducing, from the thermogravimetric data, the information concerning the kinetics of processes is of the general form

$$A(s) \rightarrow B(s) + C(g)$$

---

[1] I. G. Murgulescu and F. Segal, *Rev. Chim. Acad.* Bucharest **8**, 51 (1963).

[2] W. Biltz and B. Fetkenheuer, *Z. anorg. Chem*, **83**, 163 (1913).

[3] E. S. Freeman and B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).

is :

$$\frac{\Delta \log \frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t}}{\Delta \log \mathrm{w}_r} = x - \frac{\frac{E}{2.3R}\,\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \log \mathrm{w}_r} \tag{1}$$

with

$$\mathrm{w}_r = w_c' - w, \tag{2}$$

where

w_c — is the amount of the volatile component liable to be eliminated through the reaction, while

w — is the amount of the volatile component eliminated at time t;

$\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t}$ — the elimination rate of the volatile component;

x — the reaction order;

E — the reaction activation energy;

Δ — a difference operator;

R the perfect gases constant, and

T — the absolute temperature.

The graphic representation of the $\frac{\Delta \log \frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t}}{\Delta \log \mathrm{w}_r}$ ratio values as a function of $\frac{\Delta\,(T^{-1})}{\Delta \log \mathrm{w}_r}$ leads to a straight line whose shape enables us to determine the activation energy, the reaction order being given by its intercept.

In applying this method, a difficulty arises according to our experience, when the reaction rate is to be estimated with the only help of the thermogravimetric curve by means of various graphic techniques. This difficulty can be overcome only by the simultaneous recording of both the thermogravimetric (T.G.) and the derivative thermogravimetric (D.T.G.) curves which allow us to obtain directly the decomposition rate $\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t}$ expressed in arbitrary units. The expression in these units of the differential quotient $\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t}$ does not affect the results since, as equation (1) shows this quantity is exclusively influenced by the logarithm difference operator (Δ log).

Under the form it has been elaborated this method did not permit to obtain the pre-exponential coefficients of the kinetic constants. Information concerning their values, can nevertheless be acquired by taking into account the following considerations :

The volatile component elimination rate is expressed by the formula :

$$\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t} = k\mathrm{w}_r^x \tag{3}$$

where k is the kinetic constant, all the other symbols being already known. Generally the heating rate of the furnace is constant :

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \alpha \tag{4}$$

and in case the sample temperature differs from the furnace temperature, on account of the heat absorption corresponding to the endothermic process involved, for a short time

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \alpha \tag{4'}$$

The mere replacing in equation (3) of the variable temperature as given by (4), by the variable time, affords :

$$\alpha \frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}T} = k\mathrm{w}_r^x \tag{5}$$

The differential quotient $\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}T}$ can be estimated as $\frac{\Delta \mathrm{w}}{\Delta T}$ provided that the temperature interval ΔT is not too large ; alternatively, within possibilities of appreciating shorter and shorter temperature intervales, a more exact graphic evaluation could be attempted at by representing the value of the finite differences ratio $\frac{\Delta w}{\Delta T}$ as a function of ΔT and by extrapolating for $\Delta T = 0$.

The α constant is easily evaluated by means of the temperature-time curve. Since x can be evaluated on the basis of equation (1), we have all the elements, necessary and sufficient, to evaluate the k constant with the help of equation (5). The value of the activation energy as calculated by means of equation (4) being known, if we make use of the k value thus determined, we can easily determine the pre-exponential coefficient in the Arrhenius equation. If, for evaluating constant $\alpha \approx \frac{\Delta T}{\Delta t}$ and the differential quotient $\frac{dw}{\mathrm{d}t} \approx \frac{\Delta W}{\Delta T}$ the same temperature interval ΔT is used, the equation (5) becomes

$$\frac{\Delta w}{\Delta t} = k\mathrm{w}_r^x \tag{3'}$$

To the constant k thus determined corresponds a temperature T_m equal to the average value of the chosen interval ΔT.

EXPERIMENTAL

Materials. We have used the $[\mathrm{Ni(NH_3)_6}]\mathrm{Cl_2}$, an A.R. grade Serva product. The substance was crushed and sieved, so that only the granules 0.100 – 0.090 mm in diameter were retained.

Apparatus. The thermogravimetric, derivative-thermogravimetric and temperature curves, necessary for the kinetic study of the decomposition, were simultaneously recorded with the help of a derivatograph MOM Budapest, of the Paulik, Paulik, Erdey type. The heating rate of the furnace was 10 deg/min.

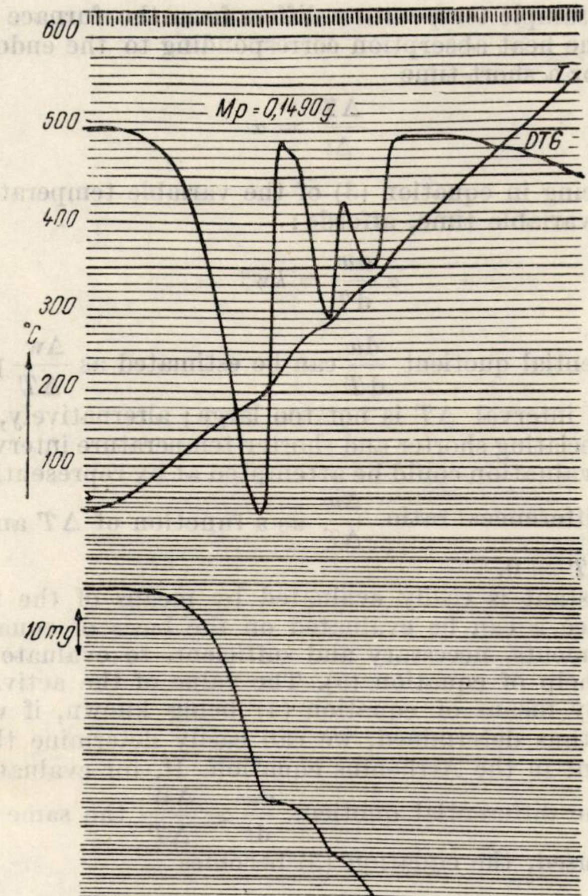


Fig. 1

RESULTS AND DISCUSSIONS

The decomposition of the nickel chloride hexamine is represented in figure 1, where all curves, T. G., D.T.G. and T are recorded.

The thermogravimetric curve clearly emphasizes the I, II and III processes. The derivative thermogravimetric curve was obtained at a very high sensitivity so that the reaction rate values should be estimated with the highest possible accuracy.

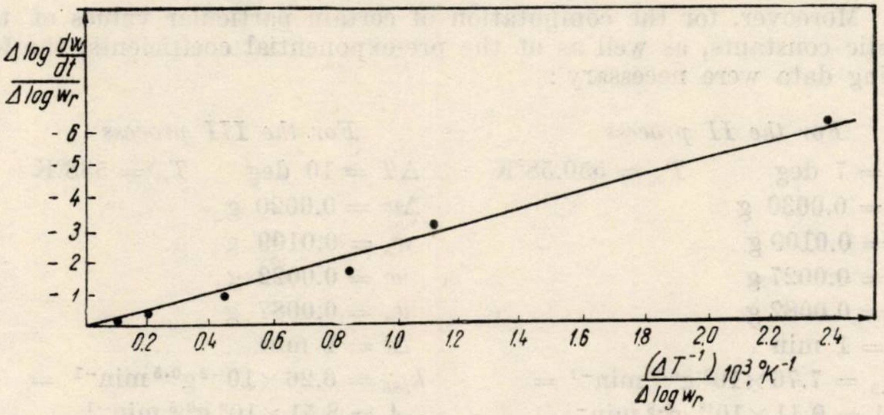


Fig. 2

Figure 3 gives the Freeman-Carroll straight line for the I process. Its slope and its ordinate at the origin supply :

— $E = 12{,}000$ cal/mole for the activation energy,
— $x = 0$ for the reaction order.

In order to obtain a particular value of the kinetic constant and of the pre-exponential coefficient by means of equation (3′), it was also necessary to use the following supplementary data :

$\Delta T = 9$ deg $\qquad T_m = 411.5$°K
$\Delta w = 0.0024$ g
$\Delta t = 1$ min

It results that $k_{411.5} = 0.0024$ g/min^{-1} and $A = 5.62 \times 10^3$ g./min^{-1}.

The Freeman-Carroll straight lines for the II and III processes are given in figures 3 and 4. The following values can be calculated

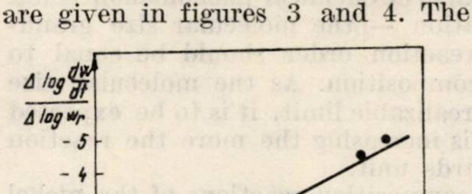


Fig. 3

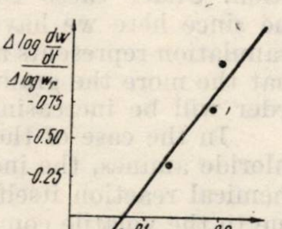


Fig. 4

with their help, for the activation energies and the reaction orders:

for the II process: $x = 0.2$ $\quad E = 46{,}000$ cal/mole
for the III process: $x = 0.5$ $\quad E = 30{,}000$ cal/mole

Moreover, for the computation of certain particular values of the kinetic constants, as well as of the pre-exponential coefficients, the following data were necessary:

For the II process	*For the III process*
$\Delta T = 7$ deg $\quad T_m = 550.58$°K	$\Delta T = 10$ deg $\quad T_m = 588$°K
$\Delta w = 0.0030$ g	$\Delta w = 0.0020$ g
$w_c = 0.0109$ g	$w_c = 0.0109$ g
$w = 0.0027$ g	$w = 0.0022$ g
$w_r = 0.0082$ g	$w_r = 0.0087$ g
$\Delta t = 1$ min	$\Delta t = 1$ min
$k_{550.5} = 7.76\times10^{3}\ \mathrm{g}^{0.8}\ \mathrm{min}^{-1} =$	$k_{588} = 6.26\times10^{-2}\ \mathrm{g}^{0.5}\ \mathrm{min}^{-1} =$
$A = 0.41\times10^{16}\ \mathrm{g}^{0.8}\ \mathrm{min}^{-1}$	$A = 8.51\times10^{9}\ \mathrm{g}^{0.5}\ \mathrm{min}^{-1}$

The examination of these data shows that the reaction order varies from 0 for the hexamine decomposition, to 0.2 for the diamine decomposition and to 0.5 for the monoamine decomposition. The following is a plausible interpretation of this variation trend of the reaction order as a function of the decomposition degree of the substances involved in the transformation.

The endothermic decomposition processes in the solid-gas systems are generally characterized by their reaction order varying only between zero and one. The literature offers a large number of examples illustrating these statements.[4, 5] These fractional values of the reaction order are due to the fact that no chemical reaction determines the rate, but the transport phenomena of the volatile component through the crystal and the interphase or "vaporization" phenomena of the volatile component on the free surface of the crystal. The chemical phenomenon could arise at the finest imaginable granulation — the molecular size granulation. Under these conditions, the reaction order should be equal to one since here we have a proper decomposition. As the molecular size granulation represents a practically unrealizable limit, it is to be expected that the more the granulation degree is increasing the more the reaction order will be increasing tending towards unit.

In the case of the considered decomposition reactions of the nickel chloride amines, the increase in the granulation degree is a result of the chemical reaction itself. The granulation degree increases at every stage due to the volatile component elimination and the reaction order changes accordingly from 0 to 0.5.

[4] S. Scramovsky, R. Förster and G. F. Hüttig, *Z. physik. Chem.*, **B.25**, 1(1934).
[5] A. W. Coats and J. P. Redfern, *Nature*, **201**, 68 (1964).

CONCLUSIONS

1. The thermal decomposition kinetics of the nickel chloride hexamine was studied by the thermogravimetric technique, during its three stages corresponding to the ammonia elimination up to the diamine, monoamine and anhydrous halide.

2. The reaction orders, the activation energies and the pre-exponential coefficients for all these processes have been determined.

3. The values of the reaction orders of the I, II and III processes are 0, 0.2 and 0.5 respectively.

4. The increase in the reaction order, proportionally to the decomposition of the higher amines as this changes towards the lower ones, is tentatively attributed to the corresponding increase in the granulation degree as a result of the volatile component elimination.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 13–19 (1966)

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 21–28 (1966)

KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN DER *CIS-TRANS* ISOMERISATIONEN. II

BERECHNUNG DER AKTIVIERUNGSENERGIE FÜR STILBEN- UND AZOBENZOL-DERIVATE

I. G. MURGULESCU und Z. SIMON

aus dem Institut für Physikalische Chemie der Akademie, Bukarest

Eingegangen am 15. April 1965

Es wird die Aktivierungsenergie für *cis-trans* Isomerisationen berechnet, in der Annahme, daß im aktivierten Komplex die Konjugation der π-Elektrode zwischen den äthylenischen Kohlenstoffen unterbrochen wird. Für die Isomerisation des Dideuteroäthylens, des *cis*-Butens und des Isostilbens stimmen die durch die Methode der Hückelschen Molekular-Orbitale und durch die Methode der Bindungsladungen nach Bykov berechneten Aktivierungsenergien gut mit den Versuchsangaben überein. Mit der Methode der Molekular-Orbitale wird die Variation der Aktivierungsenergie des Isostilbens bei Substitution berechnet. Die Isomerisation des Azobenzols und seiner Derivate findet wahrscheinlich durch eine Deformierung in der Molekularebene, ohne Unterbrechung der Konjugation statt.

Die *cis-trans* Isomerisationsreaktionen um die Doppelbindung sind ein gutes Beispiel für die Bestätigung der Theorien der monomolekularen Reaktionen. Ihrer Einfachheit wegen, besteht die elementare Reaktion nur aus einer Torsion des Moleküls um die Doppelbindung. In einer vorigen Arbeit [1] wurden die Aktivierungsenergien und Vorexponential koeffizienten einiger α, β disubstituierten Äthylenderivate mit befriedigenden Ergebnissen berechnet. Es wurde in diesem Fall die Zweckmäßigkeit der Anwendung der absoluten Reaktionsgeschwindigkeitstheorie und der Hückelschen Methode der Molekular-Orbitale bewiesen. Die Aktivierungsenergie E_A wird durch die Differenz der Energie E_π^* der π-Elektronen im aktivierten Komplex (Molekül mit der Konjugation entlang der Doppelbindung unterbrochen) und die Energie E_π der π-Elektronen im normalen Molekül berechnet:

---

[1] I. G. Murgulescu und Z. Simon, *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, **221**, 29 (1962).

$$E_A = E_\pi^{\cdot} - E_\pi \tag{1}$$

In der bevorstehenden Arbeit wollen wir diese Berechnungen für *para*-substituierte Stilben- und Azobenzol-Derivate erweitern. Die thermischen *cis-trans* Isomerisationen dieser Substanzen wurden in flüssigem Zustand [2-5] untersucht und die Berechnungen beziehen sich auf die erhaltenen Angaben.

DIE RECHENMETHODE

Für die Berechnung der π-Elektronenenergie durch die Hückelsche Methode der Molekular-Orbitale ist die Auswahl einer realistischen Gruppe von Coulombschen und Austausch-Integralen von großer Bedeutung. Wir wählen die von Streitwieser [6] empfohlenen Parameter, welche in den meisten Berechnungen dieses Typs benützt werden. Diese Parameter werden in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Die Werte der Coulombschen und Austausch-Integrake

Coulombsche Integrale			Austausch-Integrale	
Atom (X)	π-Elektronen	α_x-Wert	Bindung (XY)	β_{xy}-Wert
N	1	$\alpha + 0{,}5\,\beta$	C–C (aromatisch)	1,0 β
CH_3	2	$\alpha + 2\,\beta$	C=C (äthylen)	1,2 β
C (mit CH_3 benachbart)	1	$\alpha - 0{,}2\beta$	C–C(=CH–C_6H_5 aktivierter Komplex)	0,9 β
OCH_3	2	$\alpha + 2\,\beta$	C–C(=CH–C_6H_5, *cis*)	0,7 β
NH_2	2	$\alpha + 1{,}5\beta$	C–C (=CH–C_6H_5, *trans*),	0,8 β
NO_2	0	$\alpha - 0{,}5\beta$	C–CH_3	0,7 β
			N = N (Azo-Gruppe)	1,2 β
			N–C	0,8 β
			N–C (= –C_6H_5, *cis*)	0,7 β
			N–C (= N–C_6H_5, *trans*)	0,8 β
			O–C	0,8 β
			C–NO_2	0,7 β

Die β_{xy}-Werte für die C=C, N=N, =CH–C_6H_5 (*cis, trans*) und =N–C_6H_5 (*cis, trans*) Bindungen wurden aus Arbeit [7] entnommen.

---

[2] T. W. Taylor und A. R. Murray, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 2078.

[3] M. Calvin und H. Ward Alter, *J. Chem. Phys.*, **19**, 768 (1951).

[4] R. J. W. Le Fevre und J. Northcott, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 867.

[5] R. J. W. Le Fevre und J. Northcott, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 944.

[6] A. Streitwieser Jr., „Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", Kap. 5; John Wiley, New York, 1961.

[7] H. H. Jaffé, S. T. Yeh und R. W. Gardner, *J. Mol. Spectr.*, **2**, 120 (1958).

Der Unterschied zwischen den *cis*- und *trans*-Derivaten wurde nur durch verschiedene β_{C-C}- und β_{C-N}-Werte in Betracht genommen; für die *cis*-Derivate ist die sterische Abstoßung größer (β_{C-C} und β_{C-N} kleiner) als für die *trans*-Derivate. Rasch[8] berechnet den θ-Winkel zwischen den Ebenen der Benzolringe in *cis*-Stilben zu 26°, was gemäß der $\beta(\theta) = \beta(\theta) \cdot \cos(\theta)$ -Formel, den β_{C-C} Wert von 0,9 auf 0,8 herabsetzen würde. Die Betrachtung der NO_2-Gruppe als Heteroatom mit tiefem, unbesetztem Orbital wurde an Hand einer Vereinfachung[9] der Molekular-Orbitale für NO_2 gemacht.

Mit diesen Parameter-Werten wurden die Molekular-Orbitale und ihre Energien für Isostilben als normales Molekül und Dibenzyl als aktiviertes Komplex (Konjugation zwischen den Äthylen-Kohlenstoffen unterbrochen) berechnet. Die Resultate sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die Energien der Molekular-Orbitale wurden auch für *cis*-Azobenzol und das entsprechende aktivierte Komplex berechnet.

Die Variation der Aktivierungsenergie bei Substitution in Stilben wurden mit der Störungsmethode berechnet. In erster Näherung wird keine Variation der Aktivierungsenergie erhalten, da im Isostilben und auch im Dibenzyl die π-Elektronen-Ladungen aller Atome gleich 1 sind. Die Variation der Energie des *i*-ten Molekular-Orbitals ist in der zweiten Näherung durch folgende Formel wiedergegeben:

$$\Delta\varepsilon_i = \frac{\beta_{cx}^2 c_{ix}^2}{\varepsilon_i - \alpha_x} \tag{2}$$

und diejenige des Substituenten-Orbitals durch:

$$\Delta\varepsilon_x = \sum_i \frac{\beta_{cx}^2 c_{ix}^2}{\alpha_x - \varepsilon_i} \tag{3}$$

c_{ix} ist der Koeffizient des Atom-Orbitals mit welchem der Substituent in dem *i*-ten Molekular-Orbital gebunden ist, α_{cx} die Energie des Substituenten-Orbitals und β_{cx} des Austausch-Integrals zwischen den Substituenten und dem Atom mit dem der Substituent verbunden ist. Wenn n_i die Zahl der π-Elektronen auf dem *i*-ten Molekular-Orbital ist, so beträgt die Gesamtvariation der π-Elektronenenergie bei Einführung eines Substituenten mit 2 π-Elektronen:

$$\Delta E_\pi = \sum_i \frac{\beta_{cx}^2 c_{ix}^2}{\alpha_x - \varepsilon_i}(2 - n_i) \tag{4}$$

Wenn der Substituent ein unbesetztes Orbital hat, wird diese Variation

$$\Delta E_\pi = \sum_i \frac{\beta_{cx}^2 c_{ix}^2}{\alpha_x - \varepsilon_i} n_i \tag{5}$$

Der aktivierte Komplex hat zwei entartete Orbitale ($\varepsilon_4 - \varepsilon_4'$ Tabelle 2).

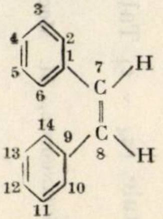
---

[8] G. Rasch, *Z. physik Chem.* (*Leipzig*), **219**, 180 (1962).

[9] A. T. Balaban, L. Bîrlădeanu, I. Bally, P. T. Frangopol, M. Mocanu und Z. Simon, *Tetrahedron*, **19**, 2199 (1963).

Tabelle 2

Molekular-Orbitale des Isostilbens (C_{2v})



$$\begin{aligned}\varepsilon_1(b_1) &= \alpha + 2{,}110\beta \quad \Phi_1 = 0{,}346(\varphi_1+\varphi_9) + 0{,}277(\varphi_2+\varphi_6+\varphi_{10}+\varphi_{14}) + 0{,}238(\varphi_3+\varphi_5+\varphi_{11}+\varphi_{13}) + \\ &\quad + 0{,}226(\varphi_4+\varphi_{12}) + 0{,}262(\varphi_7+\varphi_8)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_2(a_2) &= \alpha + 2{,}026\beta \quad \Phi_2 = 0{,}308(\varphi_1-\varphi_9) + 0{,}291(\varphi_2+\varphi_6-\varphi_{10}-\varphi_{14}) + 0{,}280(\varphi_3+\varphi_5-\varphi_{11}-\varphi_{13}) + \\ &\quad + 0{,}276(\varphi_4-\varphi_{12}) + 0{,}064(\varphi_7-\varphi_8)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_3(b_1) &= \alpha + 1{,}482\beta \quad \Phi_3 = 0{,}191(\varphi_1+\varphi_9) - 0{,}031(\varphi_2+\varphi_6+\varphi_{10}+\varphi_{14}) - 0{,}237(\varphi_3+\varphi_5+\varphi_{11}+\varphi_{13}) - \\ &\quad - 0{,}320(\varphi_4+\varphi_{12}) + 0{,}494(\varphi_7+\varphi_8)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_4(a_2) &= \alpha + 1{,}073\,\beta \quad \Phi_4 = 0{,}412(\varphi_1-\varphi_9) + 0{,}176(\varphi_2+\varphi_6-\varphi_{10}-\varphi_{14}) - 0{,}223(\varphi_3+\varphi_5-\varphi_{11}-\varphi_{13}) - \\ &\quad - 0{,}416(\varphi_4-\varphi_{12}) + 0{,}128(\varphi_7-\varphi_8)\end{aligned}$$

$$\varepsilon_5(b_1) = \alpha + 1{,}000\,\beta \quad \Phi_5 = 0{,}353(\varphi_2-\varphi_6+\varphi_3-\varphi_5+\varphi_{10}-\varphi_{14}+\varphi_{11}-\varphi_{13})$$

$$\varepsilon_6(a_2) = \alpha + 1{,}000\,\beta \quad \Phi_6 = 0{,}353(\varphi_2-\varphi_6+\varphi_3-\varphi_5-\varphi_{10}+\varphi_{14}-\varphi_{11}+\varphi_{13})$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_7(b_1) &= \alpha + 0{,}707\,\beta \quad \Phi_7 = 0{,}298(\varphi_1+\varphi_9) + 0{,}250(\varphi_2+\varphi_6+\varphi_{10}+\varphi_{14}) - 0{,}118(\varphi_3+\varphi_5+\varphi_{11}+\varphi_{13}) - \\ &\quad - 0{,}325(\varphi_4+\varphi_{12}) - 0{,}416(\varphi_7+\varphi_8)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_8(a_2) &= \alpha - 0{,}707\,\beta \quad \Phi_8 = 0{,}298(\varphi_1-\varphi_9) - 0{,}250(\varphi_2+\varphi_6-\varphi_{10}-\varphi_{14}) - 0{,}118(\varphi_3+\varphi_5-\varphi_{11}-\varphi_{13}) + \\ &\quad + 0{,}325(\varphi_4-\varphi_{12}) - 0{,}416(\varphi_7-\varphi_8)\end{aligned}$$

$$\varepsilon_9(b_1) = \alpha - 1{,}100\,\beta \quad \Phi_9 = 0{,}353(\varphi_2-\varphi_6-\varphi_3+\varphi_5-\varphi_{10}+\varphi_{14}+\varphi_{11}-\varphi_{13})$$

$$\varepsilon_{10}(a_2) = \alpha - 1{,}000\,\beta \quad \Phi_{10} = 0{,}353(\varphi_2-\varphi_6-\varphi_3+\varphi_5+\varphi_{10}-\varphi_{14}-\varphi_{11}+\varphi_{13})$$

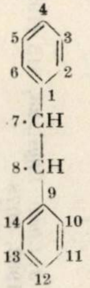
$$\begin{aligned}\varepsilon_{11}(b_1) &= \alpha - 1{,}073\,\beta \quad \Phi_{11} = 0{,}412(\varphi_1+\varphi_9) - 0{,}176(\varphi_2+\varphi_6+\varphi_{10}+\varphi_{14}) - 0{,}223(\varphi_3+\varphi_5+\varphi_{11}+\varphi_{13}) + \\ &\quad + 0{,}416(\varphi_4+\varphi_{12}) + 0{,}128(\varphi_7+\varphi_8)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_{12}(a_2) &= \alpha - 1{,}482\,\beta \quad \Phi_{12} = 0{,}191(\varphi_1-\varphi_9) + 0{,}031(\varphi_2+\varphi_6-\varphi_{10}-\varphi_{14}) - 0{,}237(\varphi_3+\varphi_5-\varphi_{11}-\varphi_{13}) + \\ &\quad + 0{,}320(\varphi_4-\varphi_{12}) + 0{,}494(\varphi_7-\varphi_8)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_{13}(b_1) &= \alpha - 2{,}026\,\beta \quad \Phi_{13} = 0{,}308(\varphi_1+\varphi_9) - 0{,}291(\varphi_2+\varphi_6+\varphi_{10}+\varphi_{14}) + 0{,}280(\varphi_3+\varphi_5+\varphi_{11}+\varphi_{13}) - \\ &\quad - 0{,}276(\varphi_4+\varphi_{12}) + 0{,}064(\varphi_7+\varphi_8)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_{14}(a_2) &= \alpha - 2{,}110\,\beta \quad \Phi_{14} = 0{,}346(\varphi_1-\varphi_9) - 0{,}277(\varphi_2+\varphi_6-\varphi_{10}-\varphi_{14}) + 0{,}238(\varphi_3+\varphi_5-\varphi_{11}-\varphi_{13}) - \\ &\quad - 0{,}226(\varphi_4-\varphi_{12}) + 0{,}262(\varphi_7-\varphi_8)\end{aligned}$$

Molekular-Orbitale des Dibenzyl-Biradikals



$$\varepsilon_1 = \varepsilon'_1 = \alpha + 2{,}079\,\beta \quad \Phi_1 = 0{,}481\,\varphi_1 + 0{,}408\,(\varphi_2 + \varphi_6) + 0{,}364\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0{,}350\,\varphi_4 + 0{,}209\,\varphi_7$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon'_2 = \alpha + 1{,}224\,\beta \quad \Phi_2 = 0{,}518\,\varphi_1 + 0{,}145\,(\varphi_2 + \varphi_6) - 0{,}340\,(\varphi_3 + \varphi_5) - 0{,}560\,\varphi_4 + 0{,}381\,\varphi_7$$

$$\varepsilon_3 = \varepsilon'_3 = \alpha + 1{,}000\,\beta \quad \Phi_3 = 0{,}500\,(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$$

$$\varepsilon_4 = \varepsilon'_4 = \alpha + 0{,}000\,\beta \quad \Phi_4 = 0{,}354\,(\varphi_2 + \varphi_6) - 0{,}354\,\varphi_4 - 0{,}788\,\varphi_7 \quad \Phi'_4 = 0{,}354\,(\varphi_{10} + \varphi_{14}) - 0{,}354\,\varphi_{12} - 0{,}788\,\varphi_8$$

$$\varepsilon_5 = \varepsilon'_5 = \alpha - 1{,}000\,\beta \quad \Phi_5 = 0{,}500\,(\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6)$$

$$\varepsilon_6 = \varepsilon'_6 = \alpha - 1{,}224\,\beta \quad \Phi_6 = 0{,}518\,\varphi_1 - 0{,}145\,(\varphi_2 + \varphi_6) - 0{,}340\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0{,}560\,\varphi_4 + 0{,}371\,\varphi_7$$

$$\varepsilon_7 = \varepsilon'_7 = \alpha - 2{,}079\,\beta \quad \Phi_7 = 0{,}481\,\varphi_1 - 0{,}408\,(\varphi_2 + \varphi_6) + 0{,}364\,(\varphi_3 + \varphi_5) - 0{,}350\,\varphi_4 + 0{,}209\,\varphi_7$$

Die Energien der Molekular-Orbitale des trans-*Stilbens* (C_{2h})

$$\varepsilon_1\,(a_u) = \alpha + 2{,}160\,\beta \quad \varepsilon_2\,(b_g) = \alpha + 2{,}038\,\beta \quad \varepsilon_2\,(a_u) = \alpha + 1{,}506\,\beta \quad \varepsilon_4\,(b_g) = \alpha + 1{,}093\,\beta$$

$$\varepsilon_5\,(a_v) = \varepsilon_6\,(b_g) = \alpha + 1{,}000\,\beta \quad \varepsilon_7\,(a_u) = \alpha + 0{,}661\,\beta \quad \varepsilon_8\,(b_g) = \alpha - 0{,}661\,\beta \quad \varepsilon_9\,(b_g) = \varepsilon_{10}\,(a_u) = \alpha - 1{,}000\,\beta$$

$$\varepsilon_{11}\,(a_u) = \alpha - 1{,}093\,\beta \quad \varepsilon_{12}\,(b_g) = \alpha - 1{,}506\,\beta \quad \varepsilon_{13}\,(a_u) = \alpha - 2{,}038\,\beta \quad \varepsilon_{14}\,(b_g) = \alpha - 2{,}160\,\beta$$

Die Energien der Molekular-Orbitale des trans-*Azobenzols* (C_{2h})

$$\varepsilon_1\,(a_u) = \alpha + 2{,}300\,\beta \quad \varepsilon_2\,(b_g) = 2{,}048\,\beta \quad \varepsilon_3\,(a_u) = \alpha + 1{,}721\,\beta \quad \varepsilon_4\,(b_g) = \alpha + 1{,}122\,\beta$$

$$\varepsilon_5\,(a_u) = \varepsilon_6\,(b_g) = \alpha + 1{,}000\,\beta \quad \varepsilon_7\,(a_u) = \alpha + 0{,}785\,\beta \quad \varepsilon_8\,(b_g) = \alpha - 0{,}441\,\beta \quad \varepsilon_9\,(b_g) = \varepsilon_{10}\,(a_u) = \alpha - 1{,}000\,\beta$$

$$\varepsilon_{11}\,(a_u) = \alpha - 1{,}078\,\beta \quad \varepsilon_{12}\,(b_g) = \alpha - 1{,}328\,\beta \quad \varepsilon_{13}\,(a_u) = \alpha - 2{,}039\,\beta \quad \varepsilon_{14}\,(b_g) = \alpha - 2{,}099\,\beta$$

Die Energien der Molekular-Orbitale des cis-*Azobenzols* (C_{2v})

$$\varepsilon_1\,(b_1) = \alpha + 2{,}238\,\beta \quad \varepsilon_2\,(b_1) = \alpha + 2{,}032\,\beta \quad \varepsilon_3\,(b_1) = \alpha + 1{,}718\,\beta \quad \varepsilon_4\,(a_2) = \alpha + 1{,}092\,\beta$$

$$\varepsilon_5\,(b_1) = \varepsilon_6\,(a_2) = \alpha + 1{,}000\,\beta \quad \varepsilon_7\,(b_1) = \alpha + 0{,}825\,\beta \quad \varepsilon_8\,(a_2) = \alpha - 0{,}477\,\beta \quad \varepsilon_9\,(b_1) = \varepsilon_{10}\,(a_2 = \alpha - 1{,}000\,\beta$$

$$\varepsilon_{11}\,(b_1) = \alpha - 1{,}061\,\beta \quad \varepsilon_{12}\,(a_2) = \alpha - 1{,}277\,\beta \quad \varepsilon_{13}\,(b_1) = \alpha - 2{,}023\,\beta \quad \varepsilon_{14}\,(a_2) = \alpha - 2{,}070\,\beta$$

Die Energien der Molekukar-Orbitale des $C_6H_5{-}N{-}N{-}C_6H_5$ *Biradikals*

$$\varepsilon_1 = \varepsilon'_1 = \alpha + 2{,}038\,\beta \quad \varepsilon_2 = \varepsilon'_2 = \alpha + 1{,}269\,\beta \quad \varepsilon_3 = \varepsilon'_3 = \alpha + 1{,}000\,\beta \quad \varepsilon_4 = \varepsilon'_4 = \alpha + 0{,}326\,\beta$$

$$\varepsilon_5 = \varepsilon'_5 = \alpha - 1{,}000\,\beta \quad \varepsilon_6 = \varepsilon'_6 = \alpha - 1{,}133\,\beta \quad \varepsilon_7 = \varepsilon'_7 = \alpha - 2{,}045\,\beta$$

Diese Entartung wird aufgehoben, wenn ein Substituent in einen der zwei Benzyl-Teile eingeführt wird. Wenn die Molekular-Orbitale des aktivierten Komplexes in der Ordnung der wachsenden Energie besetzt werden, wird der Komplex polar; ein Benzyl-Teil negativ der andere positiv geladen.

Die Variation der Aktivierungsenergie wird nach:

$$\Delta E_A = \Delta E_\pi^* - \Delta E_\pi \qquad (6)$$

berechnet. Die β-Integrale wurde gleich —27,1 kcal/mol gesetzt, um die berechnete Energie für die Isomerisation des Dideuteroäthylens, $E_A = -2{,}4\ \beta$ gleich der experimentellen Aktivierungsenergie (65 kcal/mol[10]) zu erhalten.

Die Differenz zwischen den Aktivierungsenergien für die Isomerisation des Isostilbens im Gaszustand und im flüssigen Zustand beträgt 6,1 kcal/mol. Bei der Berechnung der Variation für die Substitutionsderivate des Stilbens wurde angenommen, daß diese Differenz unverändert bleibt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Tabelle 3 werden die berechneten und experimentellen Aktivierungsenergien wiedergegeben.

Tabelle 3

Aktivierungsenergien (in kcal mol)

Substanz	Zustand	Experimentell [11–14]		Berechnet	
		E_A	ΔE_A	ΔE_A	ΔE_A
Dideuteroäthylen Isostilben	Gas	65	—	$-2{,}4\ \beta$	—
	Gas	42,8	—	43	
	Flüssig	36,7	0	$-1{,}58\ \beta$	0
p CH_3O ,,	,,	35,5	−1,2		−1,17
p NO_2 ,,	,,	34,0	−2,7		−4,01
p CH_3, p' NO_2 ,,	,,	28,8	− 7,9		−5,18
p NH_2, p' NO_2 ,,	,,	17,1	−19,6		−5,67
α Cl ,,	,,	37	+ 0,3		−1,82
α, β di Cl ,,	,,	34	− 2,7		−0,92
cis-Azobenzol	,,	23	0	$-1{,}750\ \beta$	
p CH_3 ,,	,,	24,5	+ 1,5		
p NO_2 ,,	,,	23,2	+ 0,2		
p CH_3O ,,	,,	22,1	− 0,9		
cis $C_6H_5-N=N-CN$	,,	23,0	0		

---

[10] J. E. Douglas, B. S. Rabinovitch und A. F. Looney, *J. Chem. Phys.*, **23**, 315 (1955).

[11] T. W. Taylor und A. R. Murray, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 2078.

[12] R. J. W. Le Fevre und J. Northcott, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 944.

[13] R. J. W. Le Fevre und J. Northcott, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 867.

[14] B. D. Rabinovitch und K. W. Mitchell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5065 (1958).

Die aktivierten Komplexe wurden bei der Berechnung der Variation ΔE_A der Aktivierungsenergie als polar betrachtet. Wenn die aktivierten Komplexe als unpolar betrachtet werden, mit je einem Elektron auf den zwei Φ_4 und Φ'_4 Orbitalen, werden viel kleinere Variationen für E_A berechnet. Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, ist die Übereinstimmung der berechneten und experimentellen ΔE_A-Werte für Isostilben und seine in den Benzolringen substituierten Derivate befriedigend. Im Falle der Substitution mit Cl in den α- und β-Stellungen (äthylenische Kohlenstoffe) wird keine Übereinstimmung erhalten, möglicherweise wegen der sterischen Abstoßung.

Für Azobenzol müßte, den Berechnungen gemäß, die Aktivierungsenergie größer sein als für Isostilben, nicht viel kleiner — als sie wirklich ist. Durch Substitution in der Phenylgruppe wird die Aktivierungsenergie nur wenig verändert, oder bei Substitution einer Phenyl- durch eine Cyangruppe in Azobenzol. Diese Tatsachen zeigen, daß die *cis-trans* Isomerisation des Azobenzols, wahrscheinlich ohne Modifikation des π-Elektronensystems stattfindet, sondern durch die Modifikation des Stickstoff-Stickstoff-Phenyl-Winkels mit Erhaltung der Molekülebene. Bei Isostilben ist eine solche Torsion wegen der an die äthylenischen Kohlenstoffe gebundenen Wasserstoffatome nicht möglich.

BERECHNUNG DER AKTIVIERUNGSENERGIE DURCH DIE METHODE DER „BINDUNGSLADUNGEN"

Bykov[15] schlug eine Rechenmethode für die Bildungsenthalpie und andere molekulare Eigenschaften durch lineare Funktionen der sogenannten σ- und π-Bindungsladungen vor. Die Bindungsladungen und Proportionalitätskonstanten für die verschiedenen molekularen Eigenschaften werden durch Eigenschaften wie Bindungslänge und Atomelektronegativität bei einigen Molekülen justiert. Die erhaltenen σ- und π-Ladungen der verschiedenen Bindungen (A^{σ}_{xy} und A^{π}_{xy}) können auch für die Berechnung der Aktivierungsenergie für einige *cis-trans* Isomerisationen benützt werden. Bykov selbst berechnet die Aktivierungsenergie für die Isomerisation des Dideuteroäthylens mit der Annahme, daß im aktivierten Komplex alle π-Bindungen unterbrochen sind: $A^{\pi *}_{\mathrm{CC}} = A^{\pi *}_{\mathrm{CH}} = 0$. Die erhaltene Gleichung:

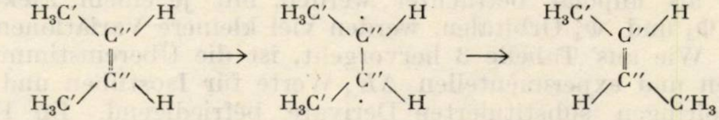
$$E_A = \Delta^{\pi}_{\mathrm{CC}} \cdot A^{\pi}_{\mathrm{CC}} + 4\Delta^{\pi}_{\mathrm{CH}} \cdot A^{\pi}_{\mathrm{CH}} \tag{7}$$

mit den (aus thermodynamischen Daten erhaltenen) Parametern $\Delta^{\pi}_{\mathrm{CC}} = 36{,}3$ kcal/Elektron, $\Delta^{\pi}_{\mathrm{CH}} = 29{,}6$ kcal/Elektron, $A^{\pi}_{\mathrm{CC}} = 1{,}361$ Elektron, $A^{\pi}_{\mathrm{CH}} = 0{,}159$ Elektron, gibt für die Aktivierungsenergie den Wert $E_A = 66{,}5$ kcal/mol, in guter Übereinstimmung mit dem Versuchswert[10] 65 kcal/ml.

---

[15] G. B. Bykov, „Elektronnye zariady sviazei i organicheskikh soedinenii", Kap. VI, VII, Moskau, 1960.

Die Angaben aus Bykovs Arbeit ermöglichen die Berechnung der Aktivierungsenergie für die Isomerisation des *cis*-2-Butens :



Wir nehmen auch hier an, daß alle π-Bindungsladungen im aktivierten Komplex verschwinden. Bykov[15] zeigt, daß das ungepaarte π-Elektron des Radikals die σ-Elektronen der benachbarten $C''C'$-Bindung abstoßt. So ist in $CH_3CH_2CH_2CH_3$ die mittlere σ-Elektronenladung je CH-Bindung gleich $A^{\sigma}_{CH} = 1{,}554$ aber im CH_3CH_2-Radikal sind 0,153 π-Elektronen aus der CC-Bindung in die CH-Bindung abgestoßen. In Buten-2 ist $\Sigma A^{\sigma}_{CH} = 15{,}584$. Die Variation der Verteilung der σ-Elektronen bei Übergang vom normalen Molekül zum aktivierten Komplex ist :

$$\delta_\sigma = \Sigma A^{\sigma^{\cdot}}_{CH} - \Sigma A^{\sigma}_{CH} = \Sigma A^{\sigma^{\cdot}}_{CC} + \Sigma A^{\sigma}_{CC} = \qquad (8)$$

$$= 10 \times 1{,}554 + 2 \times 0{,}153 - 15{,}848 = 0{,}350.$$

Die Aktivierungsenergie ist demzufolge :

$$E_A = \Delta^{\pi}_{CC}\,(A^{\pi}_{C''C''} + 2A^{\pi}_{C'C''}) + \Delta^{\pi}_{CH} \cdot 2A^{\pi}_{C''H} - \delta_\sigma\,(\Delta^{\sigma}_{CH} - \Delta^{\sigma}_{CC}) \qquad (9)$$

mit den obigen Parameter-Werten und $\Delta^{\sigma}_{CH} = 28{,}14$ kcal,

$$\Delta^{\sigma}_{CC} = 0, \quad A^{\pi}_{C''H} = 0{,}160, \quad A^{\pi}_{C''C''} + 2A^{\pi}_{C'C''} = 1{,}680$$

Die berechnete Aktivierungsenergie $E_A = 59{,}8$ kcal/mol ist in guter Übereinstimmung mit dem Versuchswert[14] $E_A = 62{,}8$ kcal/mol.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Methode der Molekular-Orbitale mit einem justierbaren β-Parameter läßt, mit guten Ergebnissen, die Berechnung der Aktivierungsenergien der *cis-trans* Isomerisation um die äthylenische Doppelbindung ausführen. Dies bestätigt den angenommenen Mechanismus für diese Isomerisationen, die Torsion um die äthylenische Doppelbindung, und erklärt die Aktivierungsenergie durch die Abnahme der π-Elektronenenergie während der Torsion. Diese Schlußfolgerungen werden dadurch unterstützt, daß die Aktivierungsenergie auch durch die Methode der Bindungsladungen nach Bykov berechnet werden kann; diese Methode enthält keinen nach einer Aktivierungsenergie justierbaren Parameter.

Die *cis-trans* Isomerisation um die Azo-Doppelbindung scheint durch eine Deformation des Phenyl-Stickstoff-Stickstoff Winkels hervorgerufen zu werden, mit der Erhaltung der Molekularebene, ohne Modifikation des π-Elektronensystems.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 29–34 (1966)

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE MOLTEN MIXTURE $NaBr + NaCl$

S. STERNBERG and C. HERDLICKA

Institute of Physical Chemistry, Academy of the
Socialist Republic of Romania, Bucharest

Received May 3, 1965

The thermodynamic activity a_1 and the excess isobar thermodynamic potential F_1^E of NaBr in a mixture of $NaBr + NaCl$ (I) has been computed from the e.m.f. of the galvanic cell $Br_2 | NaBr |$ quartz $| NaBr (x_1) + NaCl (x_2) | Br_2$. A method is proposed for the computation of the thermodynamic activity from the fusion curve of systems forming mixed crystals on solidification. The method has been applied to the system (I) and good agreement was obtained with e.m.f. measurements. The system (I) exhibits positive deviations from the ideal behaviour; they are expressed by the relation $\overline{F}_1^E = 450\ x_2^2$.

The study of excess thermodynamic properties of alkaline halide mixtures with a common cation of type $Me\ X_1 + Me\ X_2$(I) is of special theoretical interest since these systems represent ionic liquids in their most characteristic form.

Recently the heat of mixing (H^E) of some mixtures of type I have been determined and in all cases small positive deviations from the ideal behaviour have been noticed.[1, 2] But, for a complete thermodynamic treatment it is necessary to determine also the excess free energy (F^E) and the excess entropy (S^E).

The excess free energy for mixtures of type I cannot be determined by the classical method of formation cells on account of the experimental difficulties in getting a reversible alkaline electrode.

Attempts have been made to obtain formation cells by a preliminary electrolysis.[3] This method did not furnish conclusive results in the case of mixtures of type (I) due to the interactions between the alkaline metal yielded by electrolysis and the molten salts.

---

[1] O. Y. Kleppa, L. S. Hersch and J. M. Toguri, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 2681 (1963).

[2] I. G. Murgulescu and D. I. Marchidan, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 793 (1964).

[3] S. Sternberg, C. Herdlicka and M.Terzi, *Rev. Roumaine Chim.* (to be published).

For this reason new experimental methods were developed, suitable for the determination of the excess free energy in fused salt mixtures of type (I). In the following the results obtained for the NaBr + NaCl mixture are presented. The partial molar excess free energy has been computed from the e.m.f. of the concentration cells with reversible bromine electrodes :

$$Br_2 \mid NaBr \mid \text{quartz} \mid NaBr\,(x_1) + NaCl\,(x_2) \mid Br_2$$

where x_1 and x_2 are the respective molar fractions.

The properties of the quartz membrane in concentration cells with molten salts were thoroughly studied by K. Stern *et al.*[4, 5, 6] who have come to the conclusion that in systems which contain even small quantities of sodium ions, the current is practically carried only by these latter ones.

The results were confirmed for AgCl + NaCl, AgBr + NaBr, NaCl + CuCl and other salts.

The quoted authors consider that the quartz membrane behaves as a glass electrode which, as long as there are alkaline cations in the melt, is permeable only to them and impermeable to other ions.

In a recent paper Ketelaar and Dijkhuis[7] have used cells with Pyrex glass electrode to determine the thermodynamic properties of cadmium and sodium halides mixtures assuming that the whole current was carried through the glass by the sodium ions only.

In the cell we used, where sodium is the only cation, we may assume that the whole current is carried by it.

When a current of 1 Faraday is passed through the electrolyte the following exchange of substances will take place in the two compartments of the cell :

In the catholyte (compartment with pure NaBr) 1 ion gram of Br will be discharged and 1 ion gram of Na^+ will leave by transport ; in the anolyte 1 atom gram of gaseous bromine will be ionized and 1 ion gram of Na will come by transport.

The final result is the transport of 1 mole of BrNa from the catholyte to the anolyte.

The variation of the partial molar free energy of NaBr is given by the relation

$$\overline{\Delta F}_{NaBr} = RT \ln \frac{(a_{NaBr})\ \text{anolyte}}{(a_{NaBr})\ \text{catholyte}}$$

Knowing that $(a_{NaBr})_{\text{catholyte}} = 1$ for the e.m.f. of the cell the relation

$$E = -\frac{RT}{F} \ln a_{NaBr} \tag{1}$$

is obtained from which the thermodynamic activity of NaBr in the mixture can be deduced.

---

[4] K. H. Stern, *J. Phys. Chem.*, **67**, 893 (1963).

[5] K. H. Stern and J. A. Stiff, *J. Electrochem. Soc.*, **3**, 893 (1964).

[6] K. H. Stern, personal communication.

[7] J. A. A. Ketelaar and C. G. M. Dijkhuis, Thesis, Amsterdam (1964).

The partial molar excess free energy has been calculated by means of the relation:

$$\bar{F}^E_{\mathrm{NaBr}} = RT \ln \gamma_{\mathrm{NaBr}} \tag{2}$$

The results obtained have been verified by a cryoscopic procedure this being an attempt to extend the method to systems forming mixed crystals during solidification.

The cryoscopic method has been applied up to now only to eutectic systems.[8, 9]

For systems in which on solidification mixed crystals are formed the thermodynamic activity can be calculated by the general relation:

$$\ln \frac{a_i(l)}{a_i(s)} = \frac{\Delta H_\theta}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta}\right) + \frac{\Delta C_p}{R}\left(\ln \frac{\theta}{T} - \frac{\theta - T}{T}\right)$$

where $a_i(l)$ and $a_i(s)$ represent the activity of component i in the liquid and in the solid phase respectively at the temperature T, ΔH_θ and θ are the fusion heat and temperature of component i, while ΔC_p represents the difference between the molar heat capacity of component i in the solid and liquid states.

Since the literature is lacking data concerning the heat capacity in the liquid state we had to apply the following simplified relation:

$$\ln \frac{a_i(l)}{a_i(s)} = \frac{\Delta H \theta_i}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta}\right)$$

When applied to the NaBr component of our mixture the last equation may be written:

$$\ln \gamma_{\mathrm{NaBr}}(l) = -\ln \frac{x_{\mathrm{NaBr}}(l)}{x_{\mathrm{NaBr}}(s)} + \ln \gamma_{\mathrm{NaBr}}(s) + \frac{\Delta H_{\theta\mathrm{NaBr}}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta}\right) \tag{3}$$

In this case the computation requires the knowlege of the activity coefficient γ_{NaBr} in the solid state.

As direct experimental data were not available, this quantity has been indirectly estimated from the heat of mixing of the NaBr + NaCl solid solution by admitting that the mixture behaves as a regular solution namely that

$$H^E \approx F^E \text{ and } RT \ln \gamma_1(s) = B\, x_2^2 \tag{4}$$

EXPERIMENTAL

The cell is shown in figure 1.

The "H" form cell was made of a quartz rod 20 cm long and 2 cm in diameter.

The two compartments were separated by a quartz membrane about 1 mm thick.

The 5 mm diameter electrodes were made of spectral carbon. The bromine electrodes were prepared from liquid bromine dehydrated with P_2O_5.

---

[8] I. G. Murgulescu and S. Sternberg, *Rev. Chim. Acad. Bucharest*, **3**, 55 (1958).

[9] S. Sternberg, *Rev. Chim. Acad.*, **3**, 77 (1958).

After the salt was molten the bromine previously heated up to about 80° in external flasks, was continuously bubbled into the melt, throughout the experiment (3–4 hours), then expelled through two side tubes and condensed in ice cooled flasks. The temperature was measured by a Pt–PtRh thermocouple.

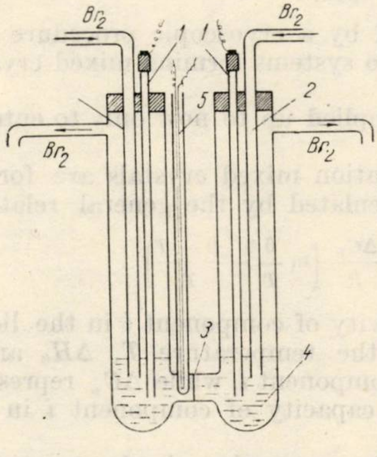


Fig. 1

1, graphite electrodes; *2*, bubbling tubes; *3*, quartz membrane; *4*, fused electrolyte; *5*, thermocouple Pt – PtRh.

The electromotive force was measured with a P.P.T.V.1 potentiometer.

The values obtained for the e.m.f. were reproducible within the limits of ± 2 mV.

For the cell

$$Br_2\ NaBr \mid quartz \mid NaBr \mid Br_2$$

the electromotive force at 800° lay between 0 and ± 2 mV.

RESULTS AND DISCUSSION

The e.m.f. obtained as well as the calculated thermodynamic quantities are shown in table 1. The experiments were carried out, at the temperature of 800° with molar fractions comprised between $x_1 = 1$ and $x_1 = 0.4$. For molar fractions smaller than 0.4 of NaBr a partial substitution of bromine for chlorine becomes possible, according to the reaction :

Table 1

x_{NaBr}	E volt	a_{NaBr}	γ_{NaBr}	$\overline{F}^E_{NaBr}$
0.8	0.0195	0.809	1.011	21
0.7	0.0306	0.717	1.024	50
0.5	0.0595	0.527	1.054	115
0.4	0.0779	0.431	1.076	156

$$ClNa + 1/2\ Br_2 \rightleftarrows NaBr + 1/2\ Cl_2$$

as pointed out by Hildebrand and Salstrom.[10] From table 1, it will be seen that the NaBr activities in the mixture are larger than those of the molar fractions, which indicate small positive deviations from the ideal behaviour.

The excess partial molar free energy, as a function of the molar fraction is exposed by

$$\overline{F}_1^E = 450\, x_2^2$$

The results satisfactorily agree with those found by Flood, Førand, Toguri[11] by investigating the chemical equilibrium of the reaction

$$\mathrm{NaBr} + \mathrm{HCl} \rightleftarrows \mathrm{NaCl} + \mathrm{HBr}$$

They obtained thus, for the free energy interaction parameter the value of 350 cal. Considering that the results of Flood *et al.* were obtained by an indirect method, the concordance may be considered as satisfactory.

Table 2 gives the values of the thermodynamic activities obtained by the cryoscopic method. For the interaction parameter which appears in relation (4) we have taken the value of 1340 cal/mole computed from the calorimetric measurements effected by Hovi[12] and for the fusion heat ΔH_θ of NaBr the value of 6 240 cal/mole.[13]

Table 2

x_{NaBr}	a_{NaBr} at 800°	γ_{NaBr} at 800°	Solidif. temp. °C		Method
			θ	T	
0.700	0.743	1.058	748[14]	744[14]	cryoscopic
0.720	0.727	1.008	748	731[15]	cryoscopic
0.700	0.717	1.024			concentration cells

Since for the NaBr + NaCl system the literature gives only data concerning the solidus curbe,[14, 15] the computation could be performed only for the minimum point where the solidus-liquidus are coincident. The thermodynamic activity was recalculated at 800° by means of the equation

$$\log a_{2(T_2)} = \frac{T_1}{T_2} \log a_{1(T_2)} + \frac{T_2 - T_1}{T_2} \log x_1 \tag{5}$$

where T_1 is the solidifying temperature and $T_2 = 1073$°K.

---

[10] J. H. Hildebrand and E. J. Salstrom, *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 4641, 4651 (1930).

[11] J. M. Toguri, H. Flood and T. Førland, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 1502 (1963).

[12] V. Hovi, *Ann. Acad. Scient. Fenic.* A.T.Nr. 190 (1955).

[13] M. Blander "Molten Salt Chemistry", Interscience Publishers, New York, 1964, p. 14 1

[14] M. Amadori, *Atti della Reale Accad. dei Lincei*, **21**, 467 (1912).

[15] E. Schubert, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläontol.*, **21**, 186 (1913).

Revue Roumaine de Chimie, **10**, 29–34 (1966)

The relation (5) was obtained from the equation of regular solutions and gives always good results.[16]

From table 2 it will be seen that the data obtained by the concentration cell method and by the cryoscopic method are in good agreement.

In figure 2 the values of F^E as obtained in the present work and the heat of mixing H^E as determined by direct calorimetric measurement[1, 2] are plotted. The integral value of excess free energy was calculated from the relation:

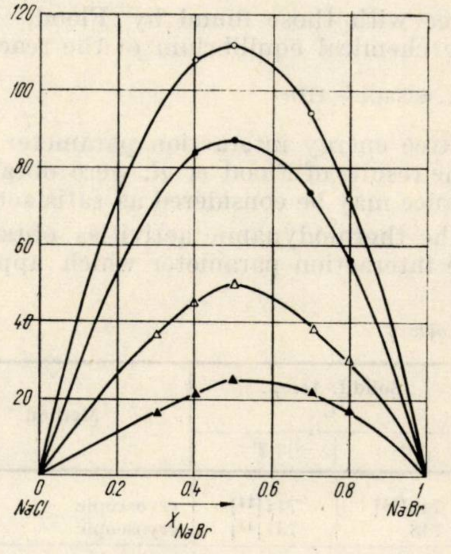


Fig. 2

○ F^E – our results; ● F^E – after reference [11]; ΔH^E – after reference [1]; ▲H^E – after reference [2].

$$F^E = x_1 \overline{F}^E_{\mathrm{NaBr}} + x_2 \overline{F}^E_{\mathrm{NaCl}}$$

and $\overline{F}_{\mathrm{NaCl}}$ was obtained from the relation

$$\overline{F}^E_{\mathrm{NaCl}} = B\, x^2_{\mathrm{NaBr}}$$

It may be seen that $F^E > H^E$ since the system possesses an excess entropy of about $-$ 0.1 entropy units for the equimolecular composition. This excess entropy could be assigned either to a determinate ordering in the melt or to the variation of the vibration energy on mixing.[11] However there are not so far sufficient data for a univocal answer to this problem.

---

[16] I. G. Murgulescu and S. Sternberg, *Discuss. Faraday Soc.*, **32**, 107 (1962).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 35 – 45 (1966)

KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN DER *CIS-TRANS* ISOMERISATIONEN. III

PHOTOCHEMISCHE ISOMERISATIONEN

Z. SIMON

aus dem Institut für Physikalische Chemie der Akademie,
Bukarest

Eingegangen am 16. April 1965

Für die *cis-trans* Isomerisation des Stilbens und Azobenzols im Grundzustand und in den angeregten Zuständen wird ein Korrelationsdiagramm aufgestellt. Dazu werden spektroskopische Angaben und Berechnungen mit Hilfe der Methode nach Goodman und Shull benützt. Einige Eigenschaften der photochemischen *cis-trans* Isomerisation und der Lumineszenz dieser Moleküle und der Chelate der Azobenzol- und Benzalazinderivate werden mit Hilfe der Stellung der Energieniveaus der angeregten Zustände und mit Hilfe der Förderung der strahlungslosen Übergänge vermittels der $n\pi^*$-Zustände erklärt.

In den zwei vorigen Arbeiten [1, 2] zeigten wir, daß Aktivierungsenergie und Vorexponentialkoeffizienten der Isomerisationen um die äthylenische Doppelbindung mit guten Ergebnissen berechnet werden können, wenn die Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten und die Hückelsche Methode der Molekular-Orbitale benützt werden. Zweck bevorstehender Arbeit ist die Erklärung der Eigenschaften der photochemischen *cis-trans* Isomerisationen und der Beweis der Zweckmäßigkeit der theoretischen Ideen in der Analyse von Reaktionen bei denen mehrere elektronische Zustände und strahlungslose Übergänge wirken.

Um Angaben über den Zusammenhang zwischen der Energie der verschiedenen elektronischen Zustände und der Torsion um die Doppelbindung zu erhalten, benützten wir die Korrelation zwischen den Energieniveaus des Moleküls für die Torsionswinkel 0, $\pi/2$ und π (*cis*, perpendikulär, *trans*). Eine ähnliche Korrelation wandte man auch für eine Diskussion der photochemischen Reaktionen der Ketone an. [3] Um die

---

[1] I. G. Murgulescu und Z. Simon, *Z. phys. Chem.* (*Leipzig*), **221**, 29 (1962).

[2] I. G. Murgulescu und Z. Simon, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 21 – 28 (1966).

[3] I. G. Murgulescu und Z. Simon, *Studii şi Cercetări Chim. Acad.*, Bucarest, **11**, 171 (1963).

Energieniveaus der in Betracht gezogenen Moleküle zu finden, benützten wir spektroskopische Daten und Resultate, der (für polycyklische Moleküle erweiterten [4]) Methode nach Goodman und Shull. [5] Die möglichen strahlungslosen Übergänge wurden auch in Betracht gezogen.

Tabelle 1

Photochemische Isomerisierung-Reaktionen

Substanz	Zustand	λ (mμ)	Angeregter Zustand	Ausbeute (φ)	
1	2	3	4	5	
αβ-Dichloräthylen [6]	Flüssigkeit		Sensibilisiert	*cis→trans*	0,45
	$+O_2$		$^3\pi\pi^*$	*trans→cis*	0,61
Fumarsäure [7]	H_2O-Lösung		$\pi\pi^*$	*cis→trans*	0,05
				trans→cis	0,12
Cinamsäure [7]	H_2O-Lösung		$\pi\pi^*$	*cis→trans*	0,21
				trans→cis	0,61
Stilben [4, 8, 9]	Methylcyklohexan-Lösung	313	$\pi\pi^*$	*cis→trans*	0,32
				trans→cis	0,59
		254	$\pi\pi^*$	*cis→trans*	0,28
				trans→cis	0,67
Cl-Stilben [10]	,,	313	$\pi\pi^*$	*trans→cis*	0,60
Br-Stilben [10]	,,	313	$\pi\pi^*$	*trans→cis*	0,35
p.*p*′-Dinitro-stilben [11]	Benzollösung	366	$\pi\pi^*$	*cis→trans*	0,34
				trans→cis	0,27
p-Nitro, *p*′dimethylaminostilben [11]	,,	366	$\pi\pi^*$	*cis→trans*	0,40
				trans→cis	0,016
Azobenzol [9]	Hexanlösung	313	$\pi\pi^*$	*cis→trans*	0,44
				trans→cis	0,10
		405	$n\pi^*$	*cis→trans*	0,68
				trans→cis	0,20
$C_6H_5-N=N-C_{10}H_7$ (α) [10]	,,	365	$\pi\pi^*$	*cis→trans*	0,26
				trans→cis	0,20
		436	$n\pi^*$	*cis→trans*	0,75
				trans→cis	0,16
(β)$C_{10}H_7-N=N-C_{10}H_7$(β) [10]	,,	365	$\pi\pi^*$	*cis→trans*	0,25
				trans→cis	0,13
	,,	436	$n\pi^*$	*cis→trans*	0,85
				trans→cis	0,16

---

[4] Z. Simon, *Optika i Spektroskopija*, **12**, 22 (1962).

[5] L. Goodman und H. Shull, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1388 (1959).

[6] Z. Grabowski und A. Bylina, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1131 (1964).

[7] B. K. Vaidya, *Proc. Roy. Soc.*, **A 219**, 299 (1930).

[8] H. Stegemeyer, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2555 (1962).

[9] S. Yamashita, H. Ono und O. Toyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1849 (1962).

[10] H. H. Perkampus und P. Senger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **67**, 876 (1963).

[11] D. Schulte-Frohlinde, H. Blume und H. Güsten, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2486 (1962).

EXPERIMENTELLES

Aus den Versuchsdaten (Tabelle 1) geht hervor, daß das Stilben, seine Substitutionsderivate, Azobenzol und einige andere Substitutionsderivate des Äthylens photochemische *cis-trans* Isomerisationsreaktionen geben. Die Dipyridyl-äthylene geben keine *cis-trans* Isomerisationsreaktionen.[12] Die Ausbeute der *cis-trans* Isomerisationen nimmt mit der Temperatur ab, die Abnahme ist für *trans-cis* Reaktionen ausgesprochener als für *cis-trans* Reaktionen.[11,10] Die Ausbeute für die Isomerisation der Stilbenderivate nimmt mit wachsender Polarität der Lösungsmittel ab.[11] Stilben und seine Derivate bilden durch photochemische Deshydrogenationsreaktion, Phenantren aber die Ausbeute dieser Reaktion liegt unter 10 %[12,13] so daß sie nicht mit den Isomerisationsreaktionen konkurrieren können. Die Abnahme oder das Verschwinden der Isomerisationsreaktionen kann durch strahlungslose Übergänge verursacht werden. Das Stilben zeigt nur Fluoreszenz, Isostilben nur Phosphoreszenz,[14] Azobenzol und seine Derivate zeigen weder Fluoreszenz noch Phosphoreszenz.[15] Benzalazin und seine Derivate, welche aus sterischen Gründen uneben sind, zeigen keine Lumineszenz ; diese erscheint aber bei Chelatisierung durch Metall-Katione.[16]

Die Energieniveaus. Um Angaben über die Potentialkurven zu erhalten, ist es nötig, Energie und Symmetrie der angeregten elektronischen Zustände zu kennen. Eine SCF—MO Berechnung für *cis-* und *trans*-Stilben und -Azobenzol wurde von R. Basu[17] ausgeführt. R. Basu gibt die Energie nur für wenige Zustände an und es fehlen Angaben über die Symmetrie dieser Zustände. Jaffé und Mitarbeiter[18] haben eine Analyse des Azobenzol-Spektrums mit der Hückelschen Methode ausgeführt, die aber die Berechnung der Energie der Triplett-Zustände nicht gestattet.

Wir berechneten darum die Energie der ersten angeregten Zustände von Stilben und Azobenzolen mit Hilfe der Methode von Goodman und Shull.[5] Diese Methode wurde dadurch modifiziert, daß wir mit Molekular-Orbitalen über das ganze Molekül arbeiten, aber in der Berechnung der Konfigurationswechselwirkung werden nur die Wechselwirkungen zwischen (partiellen) Konfigurationen auf je einen einzigen Ring in Betracht gezogen. Für die Energien der aus den $\bar{1}2$ und $1\bar{2}$ Benzol-Konfigurationen entstandenen Konfigurationen wurde $^1\beta_B = -2{,}98$ eV angenommen, für diejenigen von 12 und den $\bar{1}\bar{2}$ Benzol-Konfigurationen, $^1\beta_A = -3{,}30$ eV. Für die aus diesen Konfigurationen entstandenen Triplett-Zustände wurde $^3\beta_B = -2{,}32$ eV und $^3\beta_A = -2{,}05$ eV angenommen, für die $n\pi^\star$-Übergänge $^1\beta_{n\pi^\star} = -2{,}3$ eV, $^3\beta_{n\pi^\star} = -2{,}0$ eV. Diese Parameter sind von Goodman und Shull[5] und Goodman und Harrell[19] angegeben. Für die n-Elektronen des Stickstoffs wurde $\alpha_N = \alpha + 1{,}05\ \beta$ angenommen.

---

[12] S. Malkin und E. Fischer, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1153 (1964) ; **66**, 2482 (1962).

[13] R. Srinivasan und J. C. Powers Jr., *J. Chem. Phys.*, **39**, 580 (1963).

[14] R. Pariser, *J. Chem. Phys.*, **24**, 250 (1956).

[15] G. Zimmermann, L. Y. Chow und U. J. Payck, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 3529 (1958).

[16] E. A. Bozhjevolnov, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel fiz. Nauk.*, **24**, 762 (1960).

[17] R. Basu, *Theor. Chim. Acta*, **2**, 215 (1964).

[18] A. A. Jaffé, S. T. Yeh und R. W. Gardner, *J. Mol. Spektroscopy*, **2**, 120 (1958).

[19] L. Goodman und R. W. Harrell, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1131 (1959).

Es wurden die Molekular-Orbitale aus Tabelle 1, der Arbeit [2] benützt. Die Konfigurationswechselwirkungsenergien wurden für alle Fälle gleich denjenigen von *cis*-Stilben angenommen. Die Resultate der Berechnungen und die Energien welche der Maxima der beobachteten Übergänge entsprechen sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die Ordnung der Energieniveaus und ihre Verschiebung bei dem Übergang von einem Molekül zum anderen

Tabelle 2

Energie-Niveaus

Substanz	Berechnet			Beobachtet Energie (eV)
	Symmetrie		Energie (eV)	
trans-Stilben [20]	^1A_g (Grundzustand)		0	
	^1B_u	$\pi\pi^\star$	4,36	4,19
	2^1B_u, 1^1A_g		4,50	
	3^1B_u, 2^1A_g		5,30	5,54
	1^3B_u		2,71	2,20
	$3\ A_g, {}^3A_g$		3,60	
cis-Stilben [20]	$1A_1$ (Grundzustand)		0	(0+0,15)
	1^1B_2	$\pi\pi^\star$	4,66	4,43
	2^1B_2, 1^1A_2		4,82	4,7
	3^1B_2, 2^1A_1		5,70	5,68
	1^3B_2		2,90	2,15
	$^3A_1$, $^3A_1$		3,65	
trans-Azobenzol [20, 18]	^1A_g (Grundzustand)		0	
	$^1B_{g1}$, ^1A_u	$n\pi^\star$	3,45	2,75
	^1B_u	$\pi\pi^\star$	4,05	3,93
	2^1B_u, 1^1A_g		4,20	
	2^1A_g, 3^1A_g		5,16	
	3^1B_u, 4^1A_g		5,40	5,38
	1^3B_u		2,51	
	^3B_g, ^3A_u	$n\pi^\star$	2,98	
	1^3A_g	$\pi\pi^\star$	2,98	
cis-Azobenzol [20, 18]	$^1A_1$ (Grundzustand)		0	
	$^1A_2$, $^1B_1$	$n\pi^\star$	3,51	2,85
	1^1B_2	$\pi\pi^\star$	4,30	4,26
	2^1B_2, 1^1A_1		4,30	
	2^1A_1, 3^1A_1		5,17	5,06
	3^1B_2, 4^1A_1		5,54	
	1^3B_2		2,67	
	$^3B_1$, $^3A_2$	$n\pi^\star$	3,05	
	1^3A_1,	$\pi\pi^\star$	3,20	
Stilben mit tordiertem Phenylring *	^1A (Grundzustand)		0	(0+0,5)
	1^1A	$\pi\pi^\star$	4,6	4,42 **
	1^3A		3,5	
	2^3A		4,1	
	3^3A		4,2	

* Das System als Styrol + Benzol betrachtet [21]

** Für Styrol nach [22]

[20] Landolt-Börnstein, „Tabellen" 2. Bd., 3. Teil, 1951.

[21] H. C. Longuet-Higgins und J. N. Murrell, *Proc. Phys. Soc.*, **A68**, 60 (1955).

[22] H. Schüller und J. Kusjakow, *Spektrochim Acta*, **17**, 356 (1961).

sind korrekt wiedergegeben, obwohl der Unterschied zwischen den *cis*- und den *trans*-Isomeren nur durch ein β-Integral in Betracht gezogen ist (in Arbeit [2]).

In Tabelle 2 sind auch die Energieniveaus des Stilbens mit einem tordierten Phenylring berechnet; dieses System wurde als Benzol-Styrol betrachtet. Um die Korrelationsdiagramme ausziehen zu können, müssen die Energieniveaus des um 90° tordierten Moleküls bekannt sein; in diesem Fall wird das β_{CC}-Integral um die Äthylen-Doppelbindung gleich Null gesetzt. Die π-Elektronensysteme der zwei „Benzyl"-Teilsysteme mit je 7π-Elektronen befinden sich in Wechselwirkung nur infolge der Elektronen-Repulsion. Die einzigen Versuchsangaben — die Aktivierungsenergie für thermische *cis-trans* Isomerisationen (65 kcal/mol für Dideuteroäthylen [23] und 42,8 kcal/mol für *cis*-Stilben [24]) — beziehen sich auf den tiefsten Singlett-Zustand des tordierten Moleküls. Wenn keine Wechselwirkung zwischen den zwei Teilsystemen existieren würde, könnten die Molekular-Orbitale des Systems durch die symmetrische und die antisymmetrische (bezüglich auf die C_2-Achse) Kombination der entsprechenden Teilsystem-Orbitale beschrieben werden:

$$\Phi_n^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_n' \pm \Phi_n'') \tag{1}$$

In diesem Fall würden ^1B und ^3B als Grundzustände für das tordierte Stilben gelten. Aus den 3 → 4 und 4 → 5 Übergängen (Bezeichnung der MO siehe Anm. **, Tabelle 1) im Benzyl entstehen zwei Dublett-Zustände, welche gemäß der Spektralangaben von Schüller und Kusjakow [22] sich bei 2,75 eV und 4,05 eV über dem Grundzustand befinden; aus diesen Übergängen würden vier Zustände (1^1A, 1^3A, 1^1B und 1^3B) für das tordierte Stilben entstehen.

Für unser Korrelationsdiagramm wird im Rahmen der Pople [25] und Pariser-Paar [26] Methode die Elektronenabstoßung zwischen den zwei Teilsystemen in Betracht gezogen.

Das Elektronenabstoßungsintegral wird nach der Formel

$$\gamma_{rs} = \int \varphi_r^*(r_1)\,\varphi_r(r_1)\,\frac{e^2}{r_{12}}\,\varphi_s^*(r_2)\varphi_s(r_2)\mathrm{d}\tau \approx \frac{\mathrm{e}^2}{r_0 + r_{rs}} \tag{2}$$

von Mataga [27] berechnet, r_{rs} ist der Abstand zwischen den Atomen r und s; $r_0 = 1{,}33$ Å. Zuerst wird die *cis-trans* Isomerisation des Dideuteroäthylens in Betracht bezogen und eigentlich nur mit den zwei

---

[23] J. E. Douglas, B. S. Rabinovitch und A. F. Looney, *J. Chem. Phys.*, **23**, 315 (1955).

[24] G. B. Kistiakowsky und W. R. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 638 (1934).

[25] J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1375 (1953).

[26] R. Pariser und R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **21**, 767 (1953).

[27] N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 453 (1958).

π-Elektronen gerechnet. Aus Symmetriegründen sind die zwei Molekular-Orbitale:

$$\Phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1' + \varphi_1'') \qquad \Phi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1' - \varphi_1'') \tag{3}$$

φ_1' und φ_1'' sind die zwei $2p_z$ Atom-Orbitale der äthylenischen Kohlenstoffatome.

Die Energien ε_+ und ε_- werden gemäß Formel:

$$\varepsilon_i = |c_{i1}, \ldots, c_{is}| \cdot \begin{vmatrix} F_{11} & F_{12} \ldots F_{1s} \\ \vdots & \vdots \\ F_{s1} & F_{s2} \ldots F_{ss} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} c_{i1} \\ \vdots \\ c_{is} \end{vmatrix} \tag{4}$$

berechnet, wo $c_{is} \ldots c_{is}$ die Koeffizienten der Atom-Orbitale im ersten Molekular-Orbital, F_{rs} die Energie-Matrixelemente nach Pople[25] bedeuten.

Pariser und Paar[26] nehmen für Äthylen $\beta = -2{,}92$ eV, $\gamma_{11} = 10{,}83$ eV; für $r_{1'1''} = 1{,}33$ Å folgt $\gamma_{1'1''} = 5{,}40$ eV. Man setzt $F_{ii} = 0$ für Kohlenstoffatome und erhält für das ebene Äthylen:

$$F_{1'1''} = -\frac{1}{2} p_{1'1''} \cdot \gamma_{1'1''} + \beta = -5{,}62 \text{ eV} \tag{5}$$

und für das tordierte Äthylen

$$F_{1'1''} = -\frac{1}{2} p_{1'1''} \cdot \gamma_{1'1''} = -2{,}70 \text{ eV} \tag{6}$$

Hier ist p_{rs} die Bindungsordnung für die in Betracht gezogene Besetzung des Molekular-Orbitals $(\Phi_+)^2$ oder $(\Phi^-)^2$. Demgemäß ist für das ebene Äthylen $\varepsilon_- = +5{,}62$ eV, $\varepsilon_+ = -5{,}62$ eV, für das tordierte $\varepsilon_- = +2{,}70$ eV. $\varepsilon_+ = -2{,}70$ eV und die Abstoßungsintegralen $J_{+-} = 8{,}11$ eV, $K_{+-} = 2{,}71$ eV. Folgende Energieniveaus werden berechnet:

$$\begin{aligned} &E[{}^1(\Phi_+)(\Phi_-)] = 8{,}65 \text{ eV} && (\text{exp. } 7{,}6 \text{ eV }^{26}) \\ &E[{}^3(\Phi_+)(\Phi_-)] = 3{,}13 \text{ eV} && (\text{exp. } 4{,}3 \pm 1{,}2 \text{ eV }^{26}) \\ &E[{}^1(\Phi_+)^2] = 0 \quad (\text{Bezugsniveau}) && \end{aligned} \tag{7}$$

Tordiertes Äthylen:

$$\begin{aligned} &E[{}^1(\Phi_+)(\Phi_-)] = +2{,}71 \text{ eV} \\ &E[{}^3(\Phi_+)(\Phi_-)] = -2{,}71 \text{ eV} \\ &E[{}^1(\Phi_+)^2] = E[{}^1(\Phi_-)^2] = 0 \quad (\text{Bezugsniveaus}) \end{aligned} \tag{7'}$$

Die Wechselwirkung zwischen den Konfigurationen ${}^1(\Phi_+)^2$ und ${}^1(\Phi_-)^2$:

$$\left\langle {}^1(\Phi_+)^2 \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1(\Phi_-)^2 \right\rangle = \frac{1}{2}(\gamma_{11} - \gamma_{1'1''}) = 2{,}70 \text{ eV} \tag{8}$$

und die Energie der betreffenden Zustände im tordierten Äthylen wird :

$$\begin{aligned} E[{}^1(\Phi_+)^2 + {}^1(\Phi_-)^2\,] &= +\,2{,}71\ \text{eV} \\ E[{}^1(\Phi_+)^2 - {}^1(\Phi_-)^2\,] &= -\,2{,}71\ \text{eV} \end{aligned} \tag{9}$$

Die Aktivierungsenergie für die *cis-trans* Isomerisation des Dideuteroäthylens wird demgemäß auf :

$$E_{\text{akt}} = 2\beta - \left\langle {}^1(\Phi_+)^2 \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1(\Phi_-)^2 \right\rangle = 3{,}13\ \text{eV} = 72\ \text{kcal/mol} \tag{10}$$

berechnet, in Übereinstimmung mit dem Versuchswert (65 kcal/mol [23]). Das erhaltene Korrelationsdiagramm ist in Abb. 1 wiedergegeben.

In den Berechnungen für das tordierte Stilben ziehen wir nur die 4 Zustände in Betracht, welche von der verschiedenen Besetzung durch 2 π-Elektronen der 2 „nonbonding" MO′ der Benzyl-Teilsysteme entstehen. Der Einfachheit wegen nimmt man 1,40 Å für die Länge aller C—C Bindungen und 120° für alle Valenzwinkel an. Es werden die Energien ε_+ und ε_- berechnet :

$$\Phi_4^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{14}}\left(2\varphi_1' - \varphi_3' + \varphi_5' - \varphi_7' \pm 2\varphi_1'' \mp \varphi_3'' \mp \varphi_5'' \pm \varphi_7''\right) \tag{11}$$

In Abwesenheit der Wechselwirkung zwischen zwei Benzylteilen setzt man $\varepsilon_+^0 = \varepsilon_-^0 = 0$ und berechnet die Spaltung, welche durch Elektronenabstoßung hervorgerufen wird. Die Energieelemente F_{rs} zwischen AO aus demselben Benzyl-Teil interessieren nicht, hingegen die $F_{r's''}$-Elemente zwischen AO aus verschiedenen Teilen :

$$F_{r's''} = -\frac{1}{2}\, p_{r's''}\, \gamma_{r's''} \tag{12}$$

Die Bindungsordnungen $p_{r's''}$ werden für die Konfiguration :

$$(\Phi_\pm)^2 \equiv (\Phi_4^\pm)^2 \equiv (\Phi_1^+)^2\, (\Phi_1^-)^2\, (\Phi_2^+)^2\, (\Phi_2^-)^2\, (\Phi_3^+)^2\, (\Phi_3^-)^2\, (\Phi_4^\pm)^2 \tag{13}$$

berechnet, mit $\Phi_n^\pm$ nach (1), so daß sich die Anteile der Φ_n^+ und Φ_n^--Orbitale gegenseitig aufheben ($c_{ns''}^+ = -\,c_{ns''}^-$; $c_{nr'}^+ = c_{nr'}^-$)

$$p_{r's''} = 2\left[\sum_1^3 \left(c_{nr'}^+ c_{ns''}^+ + c_{nr'}^- c_{ns''}^-\right) + c_{4r'}^+\ c_{4s''}^+\right] = 2c_{4r'}^+\ c_{4s''}^+ \tag{14}$$

Die aus Gleichungen (12), (14), (11) und (2) von Null verschiedenen Energieelemente sind (in eV) :

$$\begin{aligned} &F_{1'1''} = F_{1''1'} = -\,1{,}51\,;\ F_{1'3''} = F_{3'1''} = F_{1''3'} = F_{3''1'} = +\,0{,}50\,; \\ &F_{1'5''} = F_{5'1''} = F_{5''1'} = F_{1''5'} = -\,0{,}32 \\ &F_{1'7''} = F_{1''7'} = F_{7''1'} = F_{7'1''} = +\,0{,}41\,;\ F_{3'3''} = F_{3''3'} = -\,0{,}20 \\ &F_{3'5''} = F_{3''5'} = F_{5''3'} = F_{5'3''} = +\,0{,}15\,;\ F_{3'7''} = F_{3''7'} = F_{7'3''} = -\,0{,}18\,; \\ &F_{5'5''} = F_{5''5'} = -\,0{,}11\,;\ F_{7'7''} = F_{7''7'} = -\,0{,}14\,; \\ &F_{5'7''} = F_{5''7'} = F_{7''5'} = F_{7'5''} = +\,0{,}13 \end{aligned} \tag{15}$$

Man erhält : $\varepsilon_- = +1{,}76$ eV, $\varepsilon_+ = -1{,}76$ eV

$$J_{+-} = \frac{1}{196}\,[38\gamma_{11}+22\gamma_{13}+8\gamma_{15}+16\gamma_{1'1''}+8(\gamma_{1'3''}+\gamma_{1'5''}+\gamma_{1'7''})+$$

$$+2(\gamma_{3'3''}+\gamma_{5'5''}+\gamma_{7'7''}+\gamma_{3'5''}+\gamma_{3'7''}+\gamma_{5'7''})] = 3{,}549 \text{ eV} \quad (16)$$

$$K_{+-} = \frac{1}{196}\,[38\gamma_{11}+22\gamma_{13}+8\gamma_{15}-16\gamma_{1'1''}-8(\gamma_{1'3''}+\gamma_{1'5''}+\gamma_{1'7''})-$$

$$-\,2(\gamma_{3'3''}+\gamma_{5'5''}+\gamma_{7'7''}+\gamma_{3'5''}+\gamma_{3'7''}+\gamma_{5'7''})] = 1{,}722 \text{eV}$$

Die Energien der Konfigurationen $(\Phi_4^+)^2$ und $(\Phi_4^-)^2$ sind gleich, da für die letzte Konfiguration $p_{r's''}$ gleich $2c_{4r'}^-, c_{4s''}^-$ ist.

Die $\Phi_4^+ \to \Phi_4^-$ (weiter als $\Phi_+ \to \Phi_-$)-Übergangsenergien sind, wenn die Energien der $(\Phi_+)^2$ und $(\Phi_-)^2$-Konfigurationen gleich Null gesetzt werden :

$$\begin{aligned} &E[^{1,3}(\Phi_+)(\Phi_-)] - E[^1(\Phi_+)^2] = \varepsilon_- - \varepsilon_+ - (J_{+-} - K_{+-}) \pm K_{+-} \\ &E[^1(\Phi_+)(\Phi_-^-)] = +3{,}41 \text{ eV}; \quad E[^3(\Phi_+)(\Phi_-)] = -0{,}03 \text{ eV} \end{aligned} \qquad (17)$$

Die Wechselwirkungsenergie zwischen den $^1(\Phi_+)^2$ und $^1(\Phi_-)^2$ Konfigurationen sind :

$$\left\langle {}^1(\Phi_+)^2 \middle| \sum \frac{e^2}{r_{rs}} \middle| {}^1(\Phi_-)^2 \right\rangle = K_{+-}\,; \qquad E[^1(\Phi_+)^2 \pm {}^1(\Phi_-)^2] = \pm 1{,}72 \text{ eV} \quad (18)$$

In bezug zur Energie des $^1(\Phi_+)^2 - {}^1(\Phi_-)^2$ Grundzustandes ergeben sich folgende Energien :

$$\begin{aligned} E[1^1\mathrm{B}(\Phi_+\,\Phi_-)] &= 4{,}13 \text{ eV} \\ E[1^1\mathrm{A}(\Phi_+^2 + \Phi_-^2)] &= 3{,}44 \text{ eV} \\ E[1^3\mathrm{B}(\Phi_+\,\Phi_-)] &= 1{,}69 \text{ eV} \\ E[^1\mathrm{A}(\Phi_+^2 - \Phi_-^2)] &= 0 \end{aligned} \qquad (19)$$

Die Energie des A-Zustandes des tordierten Stilbens ist mit 1,85 eV (42,8 kcal/mol, die Aktivierungsenergie der thermischen *cis-trans* Isomerisation [24]) höher als die Energie des 1 A_1 Grundzustandes des *cis*-Stilbens. Die Energieniveaus der Stilbene werden gemäß der Versuchsangaben genommen (im Korrelationsdiagramm) ; wo keine Versuchsangaben existieren wird die berechnete Ordnung der Energieniveaus angenommen.

Im Korrelationsdiagramm für die Isomerisation durch Torsion des Azobenzols kommen noch die $n\pi^\star$-Zustände in Betracht. Bei Torsion um die N = N-Doppelbindung, wenn außerdem auch die Phenylringe um 90° um die C — N-Achse gedreht werden, wechseln n und π AO der N-Atome ihre Rolle und die $^1A_2(n\pi^\star)$—(*cis*) und $^1A_u(n\pi^\star)$—*trans* Zustände korrelieren mit dem ^1A-Grundzustand des tordierten Azobenzols. In Abb. 3 entsprechen die Vollinien der Korrelation der $\pi\pi^\star$-Zustände, die Strichlinien — der Korrelation der $n\pi^\star$-Zustände bei N = N Torsion plus 90° Phenyl-Torsion.

Aus der Bildungsenthalpie-Differenz muß sich der Grundzustand des *cis*-Stilbens mit 0,15 eV über dem des *trans*-Stilbens befinden. Aus der Differenz der Resonanzenergien des Stirol + Benzol-Systems und des *trans*-Stilbens [28] muß sich der Grundzustand für das Stilben mit einem tordierten Phenylring mit 0,5 eV über demjenigen des *trans*-Stilbens befinden. Mit dieser Torsion wird die sterische Abstoßung im *cis*-Stilben verschwinden, so daß die Energieniveaus der zwei Stilbene mit tordiertem Phenylring als gleich betrachtet werden können.

Mit diesen Angaben können die Potentialkurven für die Torsionen um die Doppelbindungen eingezeichnet werden. Diese Korrelationsdiagramme sind in Abb. 2 und 3 wiedergegeben.

POTENTIALKURVEN UND PHOTOCHEMISCHE ISOMERISATIONEN

Dyck und McClure [29] geben ein Korrelationsdiagramm für die *cis-trans* Isomerisation des Stilbens an, aber sie benützen dabei für das um 90° tordierte Stilben die Energieniveaus für zwei Toluol- und ein Äthylen-Molekül. Ein Energieniveau-Schema, welches die Eigenschaften dieser Isomerisation erklären kann, wurde von Malkin und Fischer [10] vorgeschlagen. Nach diesem Schema soll die Isomerisation über dem tiefsten Triplett-Zustand stattfinden. Von dem durch Lichtabsorption erreichten ersten angeregten Zustand kann dieses Triplett auf zwei Wegen erreicht werden : entweder durch einen strahlungslosen Übergang mit Aktivierungsenergie, auf den zweiten angeregten Singlett-Zustand und von hier, über einen dazwischen gelegenen Triplett-Zustand, auf den tiefsten Triplett-Zustand oder durch einen strahlungslosen Übergang ohne Aktivierungsenergie, unvermittelt auf den tiefsten Triplett-Zustand. Es soll versucht werden, die Eigenschaften der Isomerisationen durch das Korrelationsdiagramm aus Abb. 2 und 3 zu erklären.

Die thermische Isomerisation des flüssigen Azobenzols hat eine Aktivierungsenergie von 23 kcal/mol, aber sie findet wahrscheinlich durch die Deformation eines Valenzwinkels statt, mit Erhaltung der Molekülebene und einem schwachen Einfluß auf das π -Elektronensystem.[2] Darum muß dieser Isomerisationsweg ungefähr dieselbe Aktivierungsenergie (20 kcal/mol) auch in den angeregten Zuständen besitzen. Dies macht für die angeregten Zustände des Azobenzols eine Isomerisation durch Torsion um die $N = N$ Doppelbindung wahrscheinlich. Gemäß den Hückelschen MO Berechnungen, welche für die Azobenzol-Torsion eine größere Aktivierungsenergie als für die Torsion des Stilbens verlangen, wurde in dem Korrelationsdiagramm eine Aktivierungsenergie von 2 eV für die Isomerisation des Azobenzols im Grundzustand angenommen.

Die *trans cis* Isomerisation des Stilbens hat die größere Ausbeute — wahrscheinlich wegen der größeren Wirksamkeit der strahlungslosen Übergänge im *cis* Isomer ergeben. Was die strahlungslosen Übergänge betrifft, ist ihre größere Wirksamkeit für das *cis*-Stilben mit dem Auftreten der Fluoreszenz nur bei *trans*-Stilben im Einklang. Diese strahlungslosen Übergänge könnten durch die Torsion eines Phenylringes stattfinden. Da der tiefste angeregte Zustand ($1\,^1B_2$) des *cis*-Stilbens mit ungefähr 0,5 eV höher als derjenige des *trans*-Stilbens ($1\,^1B_u$) liegt, wird die nötige Schwingungsenergie für die Torsion für *cis*-Stilben kleiner sein; die Energien der Zustände in welche $1\,^1B_2$ und $1\,^1B_u$ durch Torsion übergehen sind gleich groß.

---

[28] G. W. Wheland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 2025 (1941).
[29] R. H. Dyck und D. S. Mc. Clure, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2326 (1962).

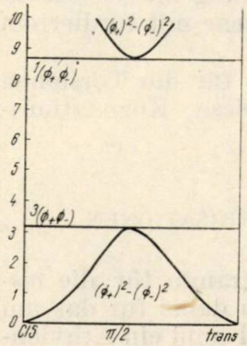

10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
$(\varphi_1)^2-(\varphi_2)^2$
$^1(\varphi_1\varphi_2)$
$^3(\varphi_1\varphi_2)$
$(\varphi_1)^2-(\varphi_2)^2$
cis
π/2
trans

Abb. 1. — Korrelationsdiagramm für Äthylen.

Eine ähnliche Erklärung könnte für das Fehlen der Isomerisation der Dipyridin-äthylene gegeben werden. In ihrem Spektrum[12] ist keine $n\pi^*$-Bande bemerkbar, welche wahrscheinlich von der stärkeren $\pi\pi^*$-Bande bedeckt ist. Die $n\pi^*$-Zustände werden sich wahrscheinlich in der Nähe des ersten angeregten $\pi\pi^*$-Singlett-Zustandes befinden. Da die strahlungslosen Übergänge mit Spin-Veränderung zwischen einem $n\pi^*$ und einem $\pi\pi^*$ Zustand wirksamer als zwischen zwei $\pi\pi^*$ Zuständen sind,[30, 31] könnten diese strahlungslosen Übergänge vor der Isomerisation stattfinden; während dieser strahlungslosen Übergänge werden wahrscheinlich die Schwingungen der Pyridinringe angeregt, wobei das N-Atom mit seinen n Elektronen mitschwingt.

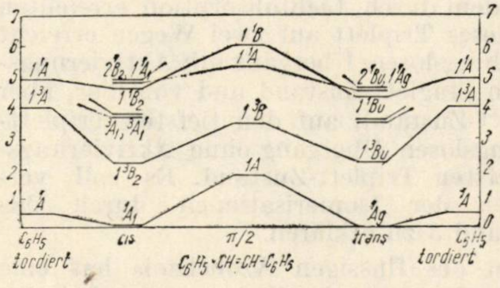

7
6
5
4
3
2
1
0
1^1A
$2^1B_2, 1^1A_1$
1^1B_2
1^3A
$^3A_1, ^3A_1'$
1^3B_2
^1A
$^1A_1$
1^1B
1^1A
1^3B
1A
$2^1Bu, 1^1Ag$
1^1Bu
1^3Bu
^1Ag
C_6H_5 tordiert
cis
π/2
trans
C_5H_5 tordiert
$C_6H_5\cdot CH=CH-C_6H_5$

Abb. 2. — Korrelationsdiagramm für Stilben.

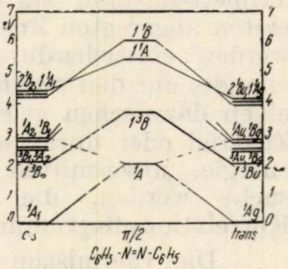

7
eV
6
5
4
3
2
1
0
$2^1B_2, 1^1A_1$
$^1A_2, ^1B_1$
$^3B_1, ^3A_2$
1^3B_2
$^1A_1$
1^1B
1^1A
1^3B
^1A
$2^1Bu, 1^1Ag$
$^1Au, ^1Bg$
$^3Au, ^3Bg$
1^3Bu
^1Ag
cis
π/2
trans
$C_6H_5-N=N-C_6H_5$

Abb. 3. — Korrelationsdiagramm für Azobenzol.

Für diese Betrachtungen ist es von größter Bedeutung, daß der tiefste Triplett-Zustand ($1\,^3B_u$ bei *trans*, $1\,^3B_2$ bei *cis*) gegenüber der Torsion um die äthylenische Doppelbindung stabil ist.

Das Korrelationsdiagramm für Azobenzol (Abb. 3) zeigt eine große Aktivierungsenergie für die Isomerisation in den ersten angeregten $\pi\pi^*$ Zuständen. Das tiefste $\pi\pi^*$-Triplett ist von derselben Art wie für Stilben und gegenüber der Torsion stabil. Die angeregten $n\pi^*$-Zustände hingegen gehen bei Torsion um die N=N-Doppelbindung + Rotation der

---

[30] M. A. El Sayed, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2834 (1963).

[31] Z. Simon, *Rev. Phys. Acad.*, **6**, 105 (1961).

Phenylringe mit 90°, in den Grundzustand des tordierten Azobenzols über (welcher eine kleinere Energie besitzt; Abb. 3). Dies würde erklären, warum die photochemische Ausbeute durch Anregung der $n\pi^\star$-Zustände größer als durch Anregung der $\pi\pi^\star$-Zustände ist. Die $n\pi^\star$-Zustände welche sich tiefer als die $\pi\pi^\star$-Zustände befinden, werden die strahlungslosen Übergänge zwischen Singlett und Triplett-Zuständen fördern. Dies erklärt die Abwesenheit der Lumineszenz bei Azobenzol und Benzalazol-Derivaten (welche auch angeregte $n\pi^\star$-Zustände besitzen). Eine hohe Wirksamkeit der strahlungslosen Übergänge:

$$1\,{}^1B_u\,(\pi\pi^\star) \rightarrow {}^3A_u\,(n\pi^\star) \rightarrow 1\,{}^3B_u\,(\pi\pi^\star)$$

wird die Ausbeute der photochemischen Isomerisation nach Anregung der $\pi\pi^\star$-Bande herabsetzen, da die Isomerisation nach dem strahlungslosen $1\,{}^1B_u\,(\pi\pi)^\star \rightarrow {}^1A_u\,(n\pi^\star)$-Übergang stattfinden.

Das Wiedererscheinen der Lumineszenz bei Chelatisierung der Azobenzol- und Benzalazol-Derivate, welches von Bozhjevolnov[12] durch den ebenen Charakter der Chelate erklärt wird, könnte auf andere Weise erklärt werden. Bei Chelatisierung bindet das Metallkation auch die n-Elektronen des Stickstoffs und darum wird jetzt eine größere Energie für die $n\pi^\star$-Übergänge nötig sein. Die $n\pi^\star$-Zustände werden jetzt höher als die $\pi\pi^\star$-Zustände liegen und können nicht mehr die strahlungslosen Übergänge zum tiefsten Triplett-Zustand fördern.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

In dieser, und den zwei vorigen [1, 2] Arbeiten wurden theoretische Untersuchungen über eine einfache Klasse von monomolekularen Reaktionen, die *cis-trans* Isomerisation gemacht. Für die thermischen Reaktionen konnten Vorexponentialkoeffizienten und Aktivierungsenergie berechnet werden, welche ziemlich gut mit den Versuchsangaben übereinstimmen. Für die photochemischen Reaktionen konnten die Parameter (z. B. Ausbeute) nicht berechnet, aber einige Eigenschaften dieser Reaktionen konnten erklärt werden. Die größere Ausbeute für die Isomerisation des *trans*-Stilbens im Vergleich zu *cis*-Stilben, und das Fehlen der Isomerisation bei den Pyridinäthylenen könnte durch eine Vergrößerung der Wirksamkeit der strahlungslosen Übergänge erklärt werden. Bei Azobenzol ist die Ausbeute der photochemischen Anregung größer bei Anregung in der $n\pi^\star$-Bande als in der $\pi\pi^\star$-Bande, weil die $n\pi^\star$-Zustände gegenüber der Torsion um die Doppelbindung instabil sind.

Revue Roumaine de Chimie, 11, 35–45 (1966)

Revue Roumaine de Chimie, 11, 47–51 (1966)

ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DU SYSTÈME AZOTATE D'URANYLE–SALICYLALDOXIME

GABRIELA KISS-IMREH, ZOLTÁN SZÉKELY et RALUCA RIPAN

Institut de Chimie de l'Académie
Filiale de Cluj

Reçu le 19 avril 1965

En étudiant par spectrophotométrie dans le domaine visible le système de U (VI) – salicylaldoxime, on a constaté que UO_2^{2+} forme avec la salicylaldoxime en solutions aqueuses lorsque le pH= 3,40–12,60, un complexe coloré en orange avec la stabilité maximum au pH = 8,60. Au moyen d'une méthode logarithmique on a déterminé le rapport stœchiométrique entre les composants (salicylaldoxime/UO_2^{2+} = 1) ainsi que la constante d'instabilité du complexe formé [$k_n = (2{,}1 \pm 0{,}3).10^{-3}$].

A l'additon de la salicylaldoxime dans un milieu alcalin les solutions aqueuses de l'azotate d'uranyle se sont colorées en orange. [1] Cette réaction a été utilisée à identifier l'ion d'uranyle dans la cendre du charbon. [2] Dans une étude précédente [3] nous avons élaboré une méthode spectrophotométrique pour le dosage de U (VI) en utilisant la salicylaldoxime comme réactif. En même temps, au moyen de la méthode de la variation continue nous avons obtenu quelques indications concernant la composition stœchiométrique du complexe formé, données selon lesquelles le rapport molaire entre les composants est égal à 1.

Dans le présent ouvrage nous avons entamé l'étude spectrophotométrique du système susmentionné – pour élucider la composition et la stabilité du complexe formé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les solutions de $UO_2(NO_3)_2$ *et de la salicylaldoxime* ont été préparées à partir des substances p. a. recristallisées, dissoutes dans de l'eau bidistillée. Dans le cas de la salicylaldoxime les solutions ont toujours été préparées fraîchement avec une teneur de 20% alcool.

Dans le domaine de pH = 8–10 on a utilisé comme tampon des mélanges de solution de NH_4OH et NH_4ClO_4 0,2 M.

---

[1] I. Flagg et H. Furmann, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **12**, 529 (1940).
[2] Gy. Almássy, *Acta chim. Acad. Sci. Hung.*, **15**, 225 (1958).
[3] R. Ripan, G. Kiss et Z. Székely, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **11**, 259 (1960).

Les spectres d'absorption ont été enregistrés avec un spectrophotomètre enregistreur Beckman DK–2A dans des cuves thermostatées à 22° ± 0,2°C.

Le pH des solutions a été controlé avec un pH-mètre MV 11 Clamann et Grahnet Dresda (avec électrode de verre).

Afin de révéler l'existence des différents complexes formés entre U (VI) et la salicylaldoxime et les conditions de la formation de ceux-ci on a d'abord enregistré les courbes d'absorption des composants, puis celles d'une série des mélanges des solutions de $UO_2(NO_3)_2$ et de la salicylaldoxime. La concentration d'azotate d'uranyle a été maintenue constante (6.10^{-4}M), la concentration de la salicylaldoxime variant de 1 jusqu'à 120. Le pH des solutions — lequel variait entre les valeurs 2–12 — était reglé avec $HClO_4$, respectivement NaOH. Dans le domaine de pH = 8–10 on a utilisé un tampon de $NH_4OH-NH_4ClO_4$ 0,2 M.

DISCUSSIONS DES RÉSULTATS

Dans la figure 1 nous présentons le spectre d'absorption de la salicylaldoxime ($6\cdot10^{-3}$ M) envers l'eau (courbe 2) et celui d'un mélange de $UO_2(NO_3)_2$ ($6\cdot10^{-4}$ M) — salicylaldoxime (pH = 8,60), en rapport molaire 1 :10 envers une solution de salicylaldoxime de même concentration et de pH identique (courbe 1).

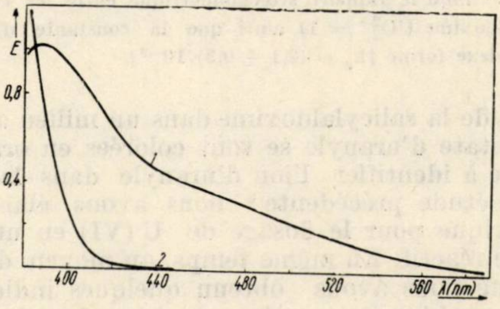


Fig. 1. — *1*, La courbe d'absorption d'un mélange de $UO_2(NO_3)_2$–salicylaldoxime (1 : 10), conc.$_{UO_2(NO_3)_2}$ = $6\cdot10^{-4}$ M ; pH = 8,60 ; cuve 1 cm. ; *2*, La courbe d'absorption de la salicylaldoxime, conc.$_{sal.}$ = $6\cdot10^{-3}$ M ; pH = 8,60 ; cuve 1 cm.

On peut remarquer que le complexe formé a une extinction maximum à λ = 388 nm et que l'absorption du liant commence à λ = 450 nm.

En conséquence, les enregistrements des spectres d'absorption — ont été faits dans le domaine des longueurs d'onde plus grandes que 450 nm, domaine dans lequel on peut négliger autant l'absorption de la salicylaldoxime dans le milieu alcalin,[4] que celle de $UO_2(NO_3)_2$ au-dessous des concentrations 10^{-3} M.[5,6]

---

[4] R. Ripan, Z. Székely et G. Kiss, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **12**, 201 (1961).

[5] R. H. Betts et R. K. Michels, *J. Chem. Soc. Suppl. Issue*, 286 (1949).

[6] L. Kaplan, R. A. Hildebrandt et M. Adler, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **2**, 153 (1956).

Dans la figure 2 nous présentons quelques courbes d'absorption des mélanges de $UO_2(NO_3)_2$ — salicylaldoxime à certains pH caractéristiques de la série des courbes obtenues.

Il résulte de l'aspect des courbes qu'il se forme un seul complexe dans le domaine de pH = 3,40 — 12,60 avec un maximum de stabilité d'environ pH = 8,60 (Fig. 3).

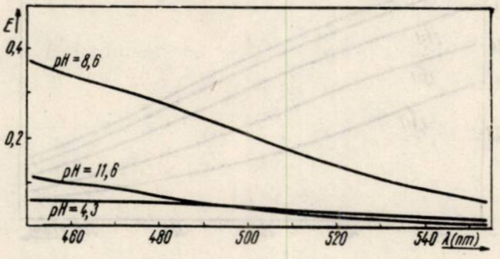


Fig. 2. — Les courbes d'absorption des mélanges de $UO_2(NO_3)_2$ — salicylaldoxime de différentes valeurs du pH, conc.$_{UO_2(NO_3)_2}$ = $5 \cdot 10^{-4}$ M ; conc.$_{sal.}$ = $6 \cdot 10^{-3}$ M ; cuve 1 cm.

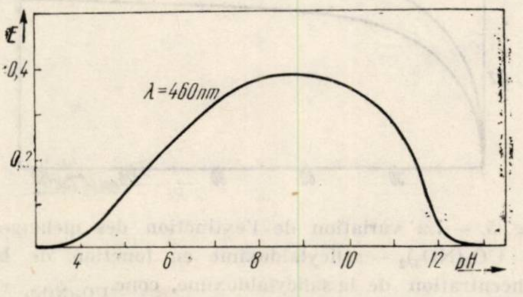


Fig. 3. — L'influence du pH sur la valeur de l'absorption, conc.$_{UO_2(NO_3)_2}$ = $5 \cdot 10^{-4}$ M ; conc.$_{sal.}$ = $6 \cdot 10^{-3}$ M ; cuve 1 cm.

A la suite de ce fait, nous avons poursuivi notre travail au pH = 8,60 en utilisant un tampon de $NH_4OH - NH_4ClO_4$ 0,2 M, lequel a assuré aussi une force ionique constante $\mu = 0{,}11$. En utilisant ce tampon, les solutions restent claires si la concentration de la salicylaldoxime est égale ou plus grande que la concentration de $UO_2(NO_3)_2$.

Ensuite on a enregistré les courbes d'absorption d'une série de solutions dans lesquelles la concentration $UO_2(NO_3)_2$ était constante ($3 \cdot 10^{-4}$M), tandis que la concentration de la salicylaldoxime variait entre $3 \cdot 10^{-4}$—$4{,}6 \cdot 10^{-2}$ M assurant ainsi la variation du rapport molaire entre les composants de 1 à 150. Dans la figure 4 ont été représentées quelques-unes de ces courbes.

On effectua également de mesurements avec d'autres séries de solutions dans lesquelles la concentration des $UO_2(NO_3)_2$ était $6 \cdot 10^{-4}$ M respectivement $1 \cdot 10^{-3}$ M. L'aspect des courbes est identique à celui de la figure 4.

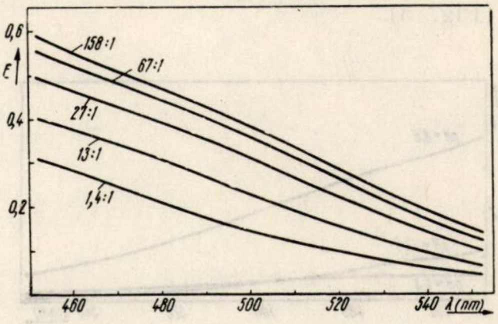


Fig. 4. — Les courbes d'absorption des mélanges $UO_2(NO_3)_2$ — salicylaldoxime à différents rapports, $\text{conc.}_{UO_2(NO_3)_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ M ; pH = 8,60 ; cuve 2 cm.

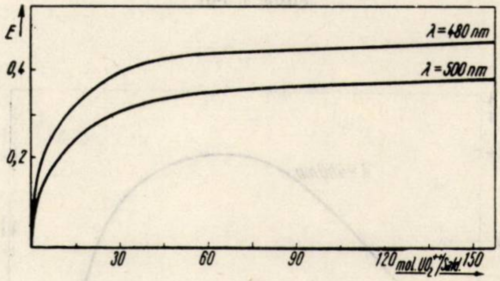


Fig. 5. — La variation de l'extinction des mélanges de $UO_2(NO_3)_2$ — salicylaldoxime en fonction de la concentration de la salicylaldoxime, $\text{conc.}_{UO_2(NO_3)_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ M, pH = 8,60 ; cuve 2 cm.

L'allure des courbes confirme également la formation — dans le système étudié — d'une seule combinaison assez instable, car même à un excès de salicylaldoxime de 150 fois, on n'obtient pas l'extinction maximum, fait qui ressort des courbes de la figure 5.

Le rapport stœchiométrique et la constante d'instabilité du complexe ont été calculés à l'aide d'une méthode logarithmique utilisée dans une étude précédente.[7]

---

[7] R. Ripan, G. Kiss et Z. Székely, *Rev. Roum. Chimie*, **10** (1965).

Si nous supposons l'équilibre

$$\mathrm{Me} + nA \rightleftarrows \mathrm{Me}A_n$$

et

$$-k_n = \frac{[\mathrm{Me}][A]^n}{[\mathrm{Me}A_n]}$$

alors

$$-\log \frac{[\mathrm{Me}A_n]}{[\mathrm{Me}]} = n \log [A] + \log k_n$$

En représentant graphiquement $\log \frac{[\mathrm{Me}A_n]}{[\mathrm{Me}]}$ par rapport à log [A], on obtient une ligne droite. De l'inclinaison de cette ligne on peut obtenir le rapport stœchiométrique entre les composants (n) et l'intersection de la ligne avec l'ordonnée, ce qui indique la valeur de la constante d'instabilité (k_n).

Ainsi, dans le cas du système $UO_2(NO_3)_2$ — salicylaldoxime en calculant la valeur de n et k_n à l'aide de différentes concentrations de $UO_2(NO_3)_2$ ($3 \cdot 10^{-4}$ M et $6 \cdot 10^{-4}$ M) à 4 longueurs d'onde ($\lambda = 480$, 482, 484 et 486 nm) on a obtenu comme valeur moyenne pour le nombre des liants liés d'un radical d'uranyle, $n = 1 \pm 0{,}05$ et pour la constante d'instabilité $k_n = (2{,}1 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-3}$. Il faut mentionner le fait que la valeur de la constante d'instabilité varie dans une certaine mesure avec la concentration de $UO_2(NO_3)_2$, fait qui est probablement dû à l'hydrolyse du ion d'uranyle à ce pH.

Revue Roumaine de Chimie, 11, 53–58 (1966)

ÉTUDES DES COMBINAISONS COMPLEXES AUX DÉRIVÉS DIAMINO-DIPHÉNYLIQUES. XIV

LES COMBINAISONS DU CHLORURE DE ZIRCONYLE AVEC QUELQUES BASES SCHIFF DE LA BENZIDINE

CONST. GH. MACAROVICI, EMILIA MOŢIU et EUGENIA PERŢE

Institut de Chimie de l'Académie
Filiale de Cluj

Reçu le 12 février 1965

On a obtenu huit combinaisons complexes nouvelles en utilisant le chlorure de zirconyle et quelques bases Schiff de la benzidine avec différents aldéhydes (aldéhyde salicylique, méthylétheréthersalicylique, *p*-chlorobenzaldéhyde, pipéronal, *p*-hydroxybenzaldéhyde, asaryl-aldéhyde, aldéhyde cinamique et *p*-méthoxy-salicylique). Dans le cas de la bis -salicylal-benzidine et de la bis-*p*-méthoxy-salicylal-benzidine on a indiqué la structure la plus probable. Chez les complexes formés avec les autres aldéhydes, qui n'ont pas de groupe hydroxyle en position *ortho* par rapport à la fonction aldéhyde, il se forme seulement des mono-aldéhydates de benzidine, qui additionnent coordinativement le chlorure de zirconyle au rapport 1 : 1. Leur solubilité et leur comportement thermique indiquent pour ces substances comme probable une forme de polymère.

Un grand nombre de travaux concernant la synthèse des combinaisons complexes des ions métalliques, en particulier des ions bivalents avec différentes bases Schiff, a été publié au cours des dernières années. L'intérêt que suscitent ces combinaisons chélatiques est dû aussi bien à leur importance théorique qu'aux nombreuses applications pratiques qu'elles peuvent avoir.

Telles sont les applications analytiques pour la séparation d'éléments par précipitation ou extraction par solvants [1], la colorimétration, etc. [2] Certains de ces complexes possèdent une importante activité spécifique pour les neutrons, rendant possible la séparation des différents isotopes [3]. D'autres composés de la même classe ont le pouvoir d'absorber l'oxygène de l'air, d'où l'on peut déduire que de telles combinaisons doivent jouer un rôle important dans les processus biologiques d'oxydo-réduction. Donc, ces complexes augmentent l'activité biologique des ions métalliques ou bien ils ont des propriétés catalytiques [4, 5].

---

[1] Cijuan-Ia-Ui, I. A. Savitch, A. V. Lapitskii, V. P. Samoroukov et L. G. Titov, *Vestnik. Moskova Univ.*, **15**, 40 (1960).

[2] A. L. Guerchuus, *Trudy khim. fak. i nautchino-isledovanie inst. khim.* **95**, 167 (1957).

[3] A. P. Térentév et E. G. Ruhadze, *Zhur. analit. Khim.*, **5**, 211 (1950) ; **6**, 303 (1951) ; **7**, 120 (1952).

Les premières études effectuées sur les complexes internes à l'aide des bases Schiff ont été entreprises par P. Pfeiffer et H. Pfitzner [6]; les bases Schiff, dont ils ont abordé l'étude, provenaient de la combinaison des amines aliphatiques et aromatiques avec l'aldéhyde salicylique. Ayant déterminé le poids moléculaire de quelques-uns de ces complexes solubles dans les solvants organiques, Pfeiffer conclut qu'ils sont dimères.

M. Calvin et coll., [7] A. P. Térentév et coll., [3] C. G. Macarovici et Maria Macarovici [8] et d'autres ont aussi étudié de tels complexes internes à éléments bivalents. I.A. Savitch et coll. [1, 5, 9, 10] ont étudié, à part les éléments bivalents, quelques complexes internes des éléments tétravalents tels que le Ti, Zr et Th. La plupart des complexes étudiés concernaient le titane. Nous en mentionnons : le disalicyl-o, o'-dianisidinate de titane et de zirconium, dont la composition est : $Ti_3(C_{28}H_{22}O_4N_2)_2Cl_4$ et $ZrO(C_{28}H_{22}O_4N_2)$ [1]; le disalicylaléthylènediaminate de titane, $TiCl_2(C_{16}H_{14}O_2N_2)$ [9]; le o-aminobenzal-o-aminophénolate de titane et de zirconium, $Ti(C_{13}H_{11}ON_2)_4$ et $Zr(C_{13}O_{11}ON_2)_4$ [10] et les salicylal-o-aminophénolates de Ti, Zr et Th, dont on ne mentionne que la couleur de précipités, sans en donner l'analyse ou d'autres propriétés.

En général, l'étude physico-chimique de ces types de combinaisons complexes se heurte à l'insolubilité et quelquefois à l'instabilité de leurs solutions. Fréquemment on rencontre des difficultés en ce qui concerne la synthèse de ces substances. Néanmoins, on peut déduire de ces faits que ce type de combinaisons n'est pas dépourvu d'intérêt pour la recherche chimique. On relève avant tout les possibilités de synthèse de ces combinaisons, surtout avec les éléments métalliques de valence supérieure.

Dans le présent travail, nous nous sommes proposé de trouver les conditions de synthèse de quelques combinaisons complexes internes, à partir des $ZrOCl_2 . 8H_2O$ et de quelques bases Schiff obtenues par la condensation de la benzidine avec diverses aldéhydes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les aldéhydes trouvées en commerce et utilisées aux synthèses ont été purifiées par distillation ou recristallisation.

L'aldéhyde salicylique à été distillée en recueillant la fraction qui passe à 196—196°,5 C. L'aldéhyde cinamique a été distillée sous vide à 20 mm et 130°.

---

[4] A. S. Koudriavtsév, I. A. Savitch et L. A. Nikolaév. *Zhur. fiz. Khim.*, **36**, 1832 (1962).

[5] A. S. Koudriavtsév et I. A. Savitch, *Vestnik. Moskova Univ.*, **55**, (1962).

[6] P. Pfeiffer et H. P. Pfitzner, *J. prakt. Chem.*, **145**, 243 (1936).

[7] M. Calvin et coll., *J. Amer.* Chem. *Soc.*, **68**, 2254, 2257, 2263, 2267, 2273 (1946).

[8] C. G. Macarovici et M. Macarovici, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **6**, 115 (1955); *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **1**, 91 (1956).

[9] A. V. Lapitski, Cijuan-Ia-Ui et I. A. Savitch, *Zhur. neorg. Khim.*, **6**, 653 (1961).

[10] A. S. Koudriavtsév et I. A. Savitch, *Vestnik. Moskova Univ.*, **1963**, 32.

Quelques aldéhydes ont été recristallisées d'un mélange d'alcool et d'éther de la manière suivante : le salicylalméthyléther (p. f. 35°), la *p*-chlorbenzaldéhyde (p. f. 48°), le pipéronal (p. f. 37°) ; la *p*-hydroxybenzaldéhyde recristallisée du benzène (p. f. 116—117°), l'asarylaldéhyde, du chloroforme (p. f. 114°) ; l'aldéhyde *p*-méthoxysalicylique (p. f. 81°) et la benzidine (p. f. 128°) ont été recristallisés dans de l'alcool. L'oxychlorure de zirconium analysé correspondait à la formule $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.

A la synthèse des complexes internes avec des bases Schiff on peut appliquer deux procédés, à savoir : a) on ajoute la diamine à l'aldéhydate du métal et b) on ajoute le sel du métal à la base Schiff préalablement obtenue. On dissout les substances dans des solvants convenables et on les chauffe ou non au bain-marie avec un réfrigérent à reflux.

On a appliqué dans ce travail, le premier procédé dans la variante suivante : on dissout séparément dans de l'éther éthylique l'aldéhyde et la benzidine, tandis que l'oxychlorure de zirconium est dissout dans de l'alcool méthylique. À la solution éthérique d'aldéhyde on ajoute sous agitation, la solution alcoolique d'oxychlorure de zirconium et ensuite la solution éthérique de benzidine.

Le rapport de mélange pour les synthèses était : 2 moles d'aldéhyde, 1 mole d'oxychlorure et 1 mole de benzidine.

Lorsqu'on ajoute la solution de sel de zirconium aux solutions éthériques des aldéhydes, les solutions se colorent en jaune, sans doute à cause de la formation des aldéhydates.

Si on agite les solutions mélangées à la température ambiante, tout de suite ou quelques minutes après, on provoque la formation de précipités colorés différemment, suivant la nature de l'aldéhyde.

Les précipités formés sont filtrés environ une demi-heure après, lavés à l'alcool méthylique et à l'éther et séchés sous vide, à l'obscurité.

Voici les substances qui ont été synthétisées :

I. *Chlorure de salicylalbenzidinate de zirconium* : précipité amorphe de couleur jaune-orange.

$ZrCl_2\,(C_{26}H_{18}O_2N_2)$ (552,56)
Calculé : Zr 16,51 ; Cl 12,83 ; N 5,07
Trouvé : Zr 17,17 ; Cl 14,44 ; N 5,56

II. *Chlorure de p-méthoxysalicylalbenzidinate de zirconium* : poudre amorphe jaune-orange.

$ZrCl_2(C_{28}H_{22}O_4N_2)$ (612,6)
Calculé : Zr 14,89 ; Cl 11,57 ; N 4,57
Trouvé : Zr 15,69 ; Cl 13,62 ; N 5,00

III. *Oxychlorure-p-hydroxybenzalbenzidinate de zirconium* : poudre amorphe rouge-brun, synthétisée dans une solution d'acétone-alcool méthylique.

$ZrOCl_2\,(C_{19}H_{16}ON_2)$ (466,5)
Calculé : Zr 19,55 ; Cl 15,20 ; N 6,00
Trouvé : Zr 23,94 ; Cl 15,36 ; N 5,66

IV. *Oxychlorure-p-chlorbenzalbenzidinate de zirconium* : poudre amorphe beige-rose.

$ZrOCl_2\,(C_{17}H_{15}N_2Cl)$ (485,0)
Calculé : Zr 18,81 ; Cl 14,62 ; N 5,78
Trouvé : Zr 19,10 ; Cl 15,10 ; N 5,85

V. *Oxychlorure o-méthyléthersalicylalbenzidinate de zirconium* poudre amorphe jaune gris faible.

$ZrOCl_2 (C_{20}H_{18}ON_2)$ (480,5)

Calculé : Zr 18,98 ; Cl 14,75 ; N 5,83

Trouvé : Zr 20,67 ; Cl 13,45 ; N 6,43

VI. *Oxychlorure asarylalbenzidinate de zirconium* : poudre microcristalline couleur cerise. Contient de l'eau de cristallisation.

$ZrOCl_2 (C_{22}H_{22}O_3N_2).3H_2O$ (594,62)

Calculé : Zr 15,34 ; Cl 11,93 ; N 4,71

Trouvé : Zr 15,19 ; Cl 11,73 ; N 4,43

VII. *Oxychlorure pipéronalbenzidinate de zirconium* : poudre amorphe de couleur orange.

$ZrOCl_2 (C_{20} H_{16}O_2N_2)$ (494,5)

Calculé : Zr 18,45 ; Cl 14,34 ; N 5,66

Trouvé : Zr 19,89 ; Cl 15,40 ; N 6,12

VIII. *Oxychlorure cinamalbenzidinate de zirconium* : poudre amorphe rouge brique.

$ZrOCl_2 (C_{21}H_{18}N_2)$ (476,5)

Calculé : Zr 19,15 ; Cl 14,88 ; N 5,88

Trouvé : Zr 19,49 ; Cl 15,08 ; N 5,48

Les analyses ont suivi la voie habituelle : le zirconium par calcination directe jusqu'au ZrO_2, le chlore par AgCl et l'azote par la méthode semimicro de Dumas.

Toutes ces substances sont difficilement solubles dans beaucoup de solvants organiques (tableau 1). Lorsqu'elles se dissolvent dans un de ces solvants, les solutions ne sont pas stables et les substances se décomposent facilement. C'est pour cette raison que les produits ne peuvent pas être recristallisés.

Tableau 1

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Eau	hydrol	±	±	—	±	+	±	±
Alcool méthylique (méthanol)	+	+	±	±	+	++	++	++
Ethanol	+	+	++	±	+	++	+	±
Ether éthylique	—	—	—	—	—	—	—	—
Dioxane	déc.	déc.	+	—	déc.	+	±	déc.
Acétone	±	±	±	±	±	+	±	±
Acide acétique	±	+	±	++	±	++	+	+
Ester acétique	±	±	—	±	—	—	±	—
Acétate d'amyle	—	±	±	—	±	—	+	±
Benzine (80—100°)	—	—	±	+	—	+	±	+
Benzène	—	—	±	—	±	±	±	±
Toluène	±	±	+	+	+	+	±	±
Xylène	±	±	+	+	+	±	±	±
Chloroforme	±	±	±	±	±	±	±	±
Diméthylformamide	±	±	+	+	+	+	+	±
Pyridine	++	++	++	+	++	++	±	++

— pratiquement insoluble; ± très peu soluble; + peu soluble;
++ soluble; hydrol = hydrolyse immédiate; déc. = se décompose immédiatement.

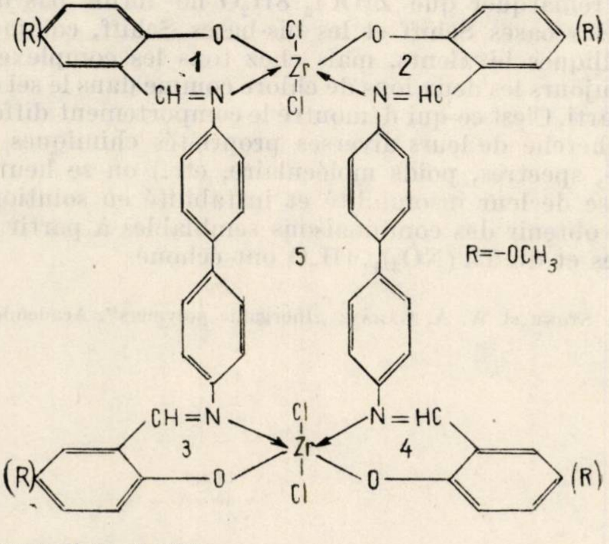
On ne peut pas déterminer leur point de fusion parce que, au-dessus de 100°, elles commencent à se décomposer et se carbonisent. On constate, par exemple, qu'à la détermination thermogravimétrique du chlorure de salicylalbenzidinate de zirconium (O), il se produit, à partir de 50°, une perte de poids relativement lente jusqu'à 200°. Vient ensuite une décomposition accentuée jusqu'à 300° environ, puis, après une courte stagnation, la décomposition se poursuit jusqu'à environ 600°, quand le palier de la courbe devient parallèle à l'abscisse. Le poids de la substance blanche restante représente 22 p. 100 du poids initial, ce qui correspond à la formation du ZrO_2. La thermolyse des autres substances découle de la même façon.

Ayant essayé de déterminer le rapport de combinaison de quelques-unes des substances synthétisées par des mesurements spectophotométriques, autant dans le spectre visible que dans les UV nous n'avons pas obtenu les résultats escomptés, à cause de l'instabilité des complexes dans les solutions d'alcool ou de diméthylformaldéhyde diluées. Les mesurements ont révélé le même maximum d'absorption et de la même intensité, aussi bien dans le cas de la solution de benzidine que dans le cas de la solution du complexe étudié. La couleur, respectivement l'absorption, varient avec le temps. Même les bases Schiff en combinaison avec la benzidine sont instables dans les solutions dont la dilution (M/5000) est convenable aux mesurements spectrophotométriques.

QUELQUES CONSIDÉRATIONS SUR LA STRUCTURE

On sait que, en rapport avec la structure moléculaire de la base Schiff et avec la nature de l'élément central, certains ions peuvent manifester divers numéros de coordination. P. Pfeiffer et H. Pfitzner[6] ont démontré que les bis-aldéhyddiamines aliphatiques ou aromatiques peuvent générer des complexes internes avec trois ou cinq cycles.

Pour la bis-salicylalbenzidine et la bis-p-méthoxysalicylalbenzidine il résulte des combinaisons de la composition la plus simple : $ZrCl_2\ (C_{26}H_{18}O_2N_2)$, respectivement $ZrCl_2\ (C_{28}H_{22}O_4N_2)$. Si l'on admet les conclusions de P. Pfeiffer, [2] il est très probable que dans ces cas aussi il se forme des dimères de la forme :



donc des complexes à cinq cycles (1,2,3,4,5), formés par coordination, où le zirconium reste hexacoordonné.

Ces substances sont pratiquement insolubles ou très peu solubles dans différents solvants organiques (tableau 1) et, selon Fernelius [11], elles seraient en concordance avec une nature plutôt polymère que dimère. Le comportement thermique que nous avons étudié plaiderait également plutôt pour une forme polymère. Dans ce sens, Marvel et coll. [11] montrent que les substances complexes simples avec des bases Schiff sont thermiquement plus stables que leurs analogues hautement polymérisés, suggérant qu'un polymère de coordination peut être thermiquement moins stable que le monomère correspondant.

Chez les autres complexes, obtenus dans les mêmes conditions dans le présent travail en combinaison avec les bases Schiff, qui n'ont pas de groupes OH en position ortho par rapport à la fonction aldéhyde (p-hydroxy- et p-chlorbenzalbenzidine, o-méthyléthersalicylalbenzidine, asaryl-, pipéronal- et cinamalbenzidine), il résulte qu'il se forme seulement des monoaldéhydates de benzidine, qui additionnent coordinativement $ZrOCl_2$, au rapport moléculaire de 1 :1. Leur forme la plus simple, déduite des données analytiques, serait :

$$R.C_6H_4-CH=N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2.ZrOCl_2$$

où (R=p—OH(III); p—Cl (IV); o—OCH_3 (V); 2,4,5—OCH_3 (VI);

$-O-CH_2-O-$ (VII) et

$$C_6H_5-CH=CH-CH=N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2.ZrOCl_2$$

Excepté le chlorure d'asarylalbenzidinate de zirconium (VI) qui est microcristallin et contient de l'eau de cristallisation, tous les autres complexes sont amorphes et anhydres. Leur solubilité (tableau 1) et leur comportement thermique plaident pour une forme polymère.

Il est à remarquer que $ZrOCl_2.8H_2O$ ne forme pas de complexes internes avec les bases Schiff et les bis-bases Schiff, comme dans le cas des ions métalliques bivalents, mais chez tous les complexes synthétisés on retrouve toujours les deux ions de chlore comme dans le sel de zirconium d'où l'on est parti. C'est ce qui démontre le comportement différent de Zr^{IV}.

A la recherche de leurs diverses propriétés chimiques et physiques (conductibilité, spectres, poids moléculaire, etc.) on se heurte à des difficultés à cause de leur insolubilité et instabilité en solution. Les tentatives visant à obtenir des combinaisons semblables à partir des bis-bases Schiff utilisées et du Th $(NO_3)_4.4H_2O$ ont échoué.

---

[11] F. G. A. Stone et W. A. Gaham, „Inorganic polymers", Academic Press, London, 1962, p. 489, 508.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 59–66 (1966)

BIS-ACÉTYLACÉTONE-ÉTHYLÈNEDIIMINES DE ZIRCONIUM ET DE THORIUM

CONST. GH. MACAROVICI, EUGENIA PERŢE et EMILIA MOŢIU

Institut de Chimie de l'Académie
Filiale de Cluj

Reçu le 12 février 1965

On a synthétisé quelques combinaisons complexes nouvelles de $ZrOCl_2 \cdot 8\,H_2O$ et $Th(NO_3)_4 \cdot 4\,H_2O$ avec des acétylacétone-éthylènediimines, obtenant les combinaisons I...IV. On a déterminé du point de vue qualitatif leurs solubilités dans l'eau et dans différents solvants organiques. On a tracé les thermogrammes. Outre les bis-acétylacétone-éthylènediimines de Zr et Th, on a obtenu aussi des chélates internes qui renferment chacun dans leur composition deux anions inorganiques monovalents. En vertu des données de la littérature et des spectres IR on a déduit la structure la plus probable de ces combinaisons.

Ainsi qu'il a été mentionné dans une note précédente, [1] les combinaisons complexes de la bis-acétylacétone-diimine avec différents ions métalliques présentent le même intérêt théorique et pratique que les bases — et les bis-bases Schiff correspondantes.

G. T. Morgan et I. D. Smith [2] ont obtenu, par l'action de l'acétylacétone et de l'éthylènediamine sur le sel du Cu^{2+} ou de Co^{2+}, les éthylènediamino-diacétylacétonates correspondants. P. Pfeiffer [3] et coll. ont approfondi l'étude de ces complexes internes en particulier avec les bases Schiff à partir de l'aldéhyde salicylique et des amines ou diamines aliphatiques et aromatiques.

A. E. Martell [4, 5] et coll. ont étudié les bis-acétylacétone-éthylènediimines de quelques métaux bivalents (Cu, Co, Ni, Pd) et V (IV); A. S. Koudréavtsév et I. A. Savitch [6] se sont attachés à l'étude de quelques chélates de Cu^{2+}, Ni^{2+} et UO_2^{2+} avec des acétylacétonemonoamines et ils ont étudié aussi les propriétés catalytiques des chélates de la bis-acétylacétone-éthylènediimine avec Cu^{2+} et Ni^{2+}.[7]

---

[1] C. G. Macarovici, Emilia Moţiu et Eugenia Perţe, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, (1965).

[2] G. T. Morgan et I. D. Smith, *J. Chem. Soc.*, **12**, 2030 (1925).

[3] P. Pfeiffer et coll., *Liebigs Ann. Chem.*, **503**, 84 (1933); *J. prakt. Chem.*, **129**, 163 (1931); **145**, 243 (1936); *Angew. Chem.*, **53**, 93 (1940).

[4] K. Uéno et A. E. Martell, *J. Phys. Chem.*, **59**, 998 (1955).

[5] R. J. Hovey, J. J. O'Connell et A. E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **21**, 3189 (1959).

[6] A. S. Koudréavtsév et I. A. Savitch, *Vestnik. Moskova Univ.*, **4**, 61, (1963).

Dans la littérature sont connus beaucoup d'acétylacétonates métalliques à partir d'éléments métalliques bivalents, trivalents et tétravalents.

Dans le présent travail nous nous sommes proposé d'étudier l'interaction de la bis-acétylacétone-éthylènediimine avec $ZrOCl_2 . 8\,H_2O$ et avec $Th\,(NO_3)_4 . 4\,H_2O$, de même qu'avec les tétraacéthyl-acétonates de zirconium ou de thorium. Pour les combinaisons chélatiques nouvelles obtenues on a étudié leur solubilité dans différents solvants et leur thermolyse. On a enregistré aussi leur spectre en IR, afin d'avoir quelques indications qui puissent éclairer leur structure.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

On a préparé la bis-acétylacétone-éthylènediimine (p. f. 111°) suivant les indications données par A. Combes, [8] l'acétylacétonate de zirconium (p. f. 194—195°) et de thorium (p. f. 170—171°) d'après W. Biltz, [9] tandis que $ZrOCl_2 . 8\,H_2O$ et $Th\,(NO_3)_4 . 4\,H_2O$ ont été obtenus du commerce.

A la synthèse des chélates obtenus et dont il sera question dans ce qui suit, on a appliqué deux variantes : a) par précipitation par éther à partir de solutions méthanoliques des deux composants, au rapport de 1 mole Me : 2 moles diimine, à la température ambiante et b) en chauffant sous vide, à la température de 250°, le mélange solide de 1 : 2 des acétylacétonates de zirconium ou de thorium et de diimine, suivant le procédé appliqué par K. V. Martin [10] à la préparation d'autres chélates avec des bis-bases Schiff et des éléments bivalents.

On a obtenu de la sorte les chélates suivants :

I. *Dichloro-bis-acétylacétone-éthylènediimine-zirconium.* On dissout séparément 0,96 g de bis-acétylacétone-éthylènediimine et 0,7 g de $ZrOCl_2 . 8\,H_2O$ dans 15 ml de méthanol, on mélange et on ajoute progressivement, tout en agitant, 150 ml d'éther. Un précipité blanc amorphe se sépare aussitôt. On filtre, on lave deux fois avec 5 ml d'éther et on sèche sous vide. Si, après filtrage, on lave encore avec de l'éther, le précipité devient mucilagineux et de couleur faiblement jaune.

$ZrCl_2\,(C_{12}H_{18}O_2N_2)$ (384,43)
Calculé : Zr 23,73 ; Cl 18,45 ; N 7,28
Trouvé : Zr 24,12 ; Cl 18,26 ; N 6,78

En partant des mêmes quantités de substances et de solvants, mais en chauffant pendant une heure au bain-marie, avec un réfrigérant au reflux, on obtient environ les mêmes résultats : Zr 25,88 Cl 19,77 N 7,12.

II. *Bis-bisacétylacétone-éthylènediimine-zirconium.* On pulvérise et on mélange intimement dans un mortier 0,9 g de bisacétylacétone-éthylènediimine et 0,98 g de tetraacétylacétonate de zirconium. On chauffe ce mélange sous vide (obtenu à la trompe d'eau), à

---

[7] A. S. Koudréavtsév, I. A. Savitch, N. Kundo et L. A. Nikolaéev, *Zhur. fiz. Khim.* 36, 1382 (1962).

[8] A. Combes, *Compt. rend.*, **108**, 1252.

[9] W. Biltz, *Z. anorg. Chem.*, **40**, 280 (1904) ; *Liebigs Ann. Chem.*, **331**, 334 (1904).

[10] K. V. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 233 (1958).

250°, pendant 5 à 6 heures. L'acétylacétone distille. Il résulte une masse résineuse de teinte brun foncé.

$Zr\ (C_{12}H_{18}O_2N_2)_2$ (535,8)

Calculé : Zr 17,02 ; N 10,46 ; C 53,80 ; H 6,77

Trouvé : Zr 17,90 ; N 7,36 ; C 53,63 ; H 6,38

Si l'on chauffe à 250° moins de 5 – 6 heures, la réaction ne s'achève pas.

III. *Diazotate de bis-bisacétylacétone-éthylènediimine-thorium.* On dissout séparément 0,45 g de bis-acétylacétone-éthylènediimine et 0,55 g de $Th\ (NO_3)_4 \cdot 4\ H_2O$ dans 25 ml de méthanol, on mélange et on ajoute progressivement, sous agitation, 450 ml d'éther. Il se sépare un précipité blanc que l'on dissout après filtrage dans de l'alcool et l'on reprécipite par de l'éther. L'opération se répète trois fois.

$Th\ (NO_3)_2\ (C_{12}H_{18}O_2N_2)\ (C_{12}H_{20}\ O_2N_2)$ (802,66)

Calculé : Th 28,91 ; N 10,47

Trouvé : Th 28,93 ; N 10,89

IV. *Bis-bisacétylacétone-éthylènediimine-thorium.* En partant de 0,9 g de bisacétylacétone-éthylènediimine et de 1,26 g de tetraacéthyl-acétonate de thorium, on procède de la même manière que pour la substance II. Il résulte une masse d'aspect résineux de couleur brun foncé.

La solubilité de toutes ces substances dans différents solvants organiques est indiquée qualitativement au tableau 1.

Tableau 1

Substances	I	II	III	IV
Eau	+++	+	+++	–
Méthanol	+++	++	++	++
Ethanol	++	++	+	++
Acétone	±	++	+++	++
Dioxane	–	+	+	±
Acide acétique	+	+++	+	++
Ester acétique	–	++	+	++
Acétate d'amyle	–	?	+	?
Chloroforme	–	+	+	+
Benzine (80 – 100°)	–	–	–	–
Benzène	–	+	+	±
Toluène	–	+	+	+
Xylène	–	+	±	+
Pyridine	++	++	+++	++
Diméthylformamide	++	++	+++	+++

– Insoluble
± Très peu soluble
+ Peu soluble
++ Soluble
+++ Très soluble

D'après les thermogrammes tracés (Fig. 1), il résulte que les substances I et III commencent à se décomposer à partir de 50° et que la décomposition progresse presque sans interruption, en pente abrupte, jusqu'à 550 – 600°. Dans le cas des substances II et IV, la décom-

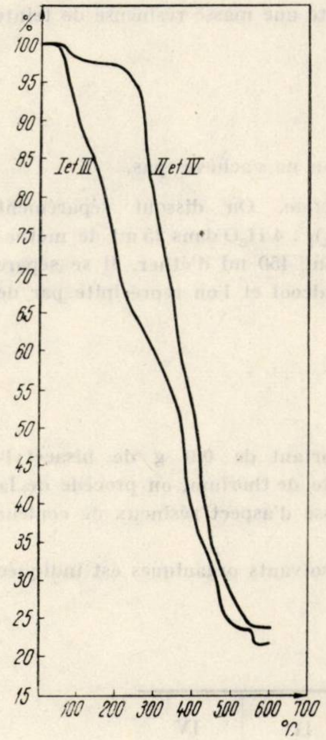


Fig. 1

position commence aussi à 50°, jusqu'à 100°, quand on enregistre un palier horizontal entre 100 et 200°, suivi d'une pente plus douce jusqu'aux environs de 250° ; la décomposition rapide se poursuit jusqu'à 550—600°, lorsque les oxydes respectifs se forment, tout comme dans le cas des substances I et III.

Les spectres IR ont été enregistrés dans le domaine de 3600—400 cm^{-1} au moyen d'un appareil UR 10, Zeiss-Jena, en incorporant les substances dans du nujol ou du KBr. Les numéros d'ondes des spectres sont reportés au tableau 2.

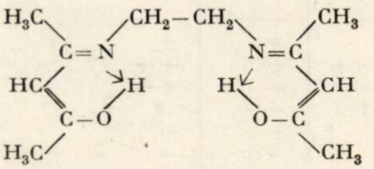
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

S'accordant aux conditions de synthèse on a obtenu les chélates suivants avec la bis-acétylacétone-éthylènediimine (=Ac. ac. enH_2) :

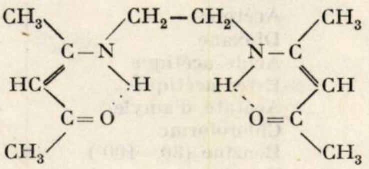
I. $ZrCl_2$ (Ac. ac. en)
II. Zr $(Ac.ac.en)_2$
III. Th $(NO_3)_2$ (Ac. ac. en) (Ac. ac. en. H_2)
IV. Th $(Ac.ac.en)_2$

substances blanches amorphes, peu solubles ou pratiquement insolubles dans beaucoup de solvants organiques (tableau 1). Leur stabilité thermique est réduite.

Pour la bis-acétylacétone-éthylènediimine on considère comme valables les structures I et II qui, selon K. Uéno et A. E. Martell[4] sont :

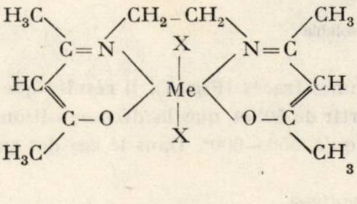


I



II

en mélange tautomère équilibré. Si l'on considère ces formules et leur capacité de chélation, la structure la plus probable des complexes obtenus dans le présent travail est la suivante :



Pour le complexe I, Me $= \mathrm{Zr}^{IV}$, X $=$ Cl ; pour le complexe III, Me $=$ $= \mathrm{Th}^{IV}$, X $= NO_3$, mais il additionne une molécule de bis-acétone-éthylènediimine. Dans le complexe I, l'atome central zirconium est hexacoordinné. Dans le cas de la substance III, qui a une molécule de diimine en plus, le thorium peut être octacoordinné. La seconde molécule de diimine se relie seulement par deux points coordinatifs qui se trouvent sur un autre plan avec $2NO_3$. Les cycles formés par chélatisation par la première molécule de ligand se trouvent sur le même plan autour de l'ion de thorium.[4]

Dans le cas des complexes II et IV, Zr (IV) et Th (IV) étant entourés chacun par deux molécules de ligand tétradenté, ils sont octocoordinnés, tout comme dans le cas des acétylacétonates respectifs, de la forme $\mathrm{Me}^{IV}(\mathrm{Ac.\ a.})_4$, où l'acétylacétone est un ligand bidenté.

On a enregistré également les spectres en IR pour la bis-acétylacétone-éthylènediimine, les acétylacétonates de zirconium et de thorium, outre les quatre complexes synthétisés.

Le spectre en IR de la bis-acétylacétone-éthylènediimine enregistré par nous est presque identique à celui qu'ont publié K. Uéno et A. E. Martell[4] (tableau 2) et les spectres des chélates de zirconium et de thorium sont semblables à ceux des chélates correspondant aux éléments bivalents. Chez les chélates on enregistre généralement moins de bandes d'absorption que chez les bis-acétylacétone-éthylènediimine.

Dans la région 3600$-$2800 cm^{-1} on enregistre dans le cas des chélates (surtout chez I et III) une bande plus large et intense (une colline) d'absorption, qui comprend aussi, sans aucun doute, les vibrations d'allongement C$-$H de CH, CH_2 et CH_3.

Dans le spectre du ligand libre on enregistre une bande d'allongement du groupe O$-$H à 3175 cm^{-1}, qui se déplace de la région au-dessus de 3600 cm^{-1} à cause de la formation d'un cycle par pont d'hydrogène à l'intérieur de la molécule ($=$ N ... H$-$O$-$).[4]

Entre 2800 et 1700 cm^{-1} on n'enregistre point de bande d'absorption.

Dans la région 1700$-$900 cm^{-1} il y a plusieurs bandes d'absorption, qui comprennent les vibrations d'allongement des groupes C$=$C, C$=$N, C$-$O, celles de déformation du groupe CH_3 et des vibrations revenant au squelette hexacyclique formé avec l'ion métallique dans les chélates ou par pont d'hydrogène, dans la diimine libre (par exemple O$-$H lié en cycle ou C$-$O$-$H en cycle). Ces absorptions peuvent s'influencer réciproquement et, généralement, dans les chélates métalliques, elles sont déplacées vers des numéros d'onde un peu plus grands. Aussi ne peut-on pas les indiquer séparément avec suffisamment de certitude. A. E. Martell[4, 5] et coll. ont attribué certaines vibrations à différentes liaisons qui, dans le tableau 2, sont reportées dans la première colonne à côté des vibrations trouvées par les auteurs cités, pour la diimine.

Dans la région 900$-$400 cm^{-1} s'inscrivent des bandes autour de 750 cm^{-1}, probablement à cause des vibrations de déformation C$-$H au dehors du plan du cycle chélatique et d'autres autour de 600 et de

Tableau 2

Spectres IR

Atribution des bandes d'après K. Uéno, A. E. Martell[4]	L'acétylacétone-éthylènediimine d'après K. Uéno, A. E. Martell[4]	L'acétyl-acétone-éthylènediimine enregistré par nous (Nujol)	L'acétyl-acétonate de zirconium (KBr)	Le chélate I (KBr)	Le chélate II (Nujol)	L'acétyl-acétonate de thorium (Nujol)	Le chélate III (KBr)	Le chélate IV (Nujol)
C=0 lié dans le cycle	1610 ti	1615 ti	1600 ti	—	1650 i (1670—1630)	—	1610 i	1640—1612 i
C=C	1582 ti 1565 m	1585 ti —	— —	1590 i —	— 1570—1550 ti	1590 ti —	— —	1570 i —
	1550 m	—	1540 ti	1545 ti	1545 ti	1540 ti	1560—1510 ti	—
C = N	1520 i	1528 mi	—	—	—	—	—	—
	1498 i	—	1470 traces	—	1475—1450 ti	—	1485 traces	1475—1460 i
CH_3	1452 i	1453 m	—	1445 mi	—	1455 traces	1450 i	—
	1440 i	1440 traces	1418 i	—	—	1408 i	—	—
	1374 i	1375 mi	—	—	1385 i	—	1388 ti	1385 i
CH_3	1356 i —	1355 mi —	1360 i —	1365 i —	— 1350-1290 mi	— —	— —	— —
O-H lié dans le cycle	1286 ti	1290 ti	1282 i	1290 m	—	— 1272 mi	— 1295 ti	— —
	1252 m 1222 m 1203 m	1250 traces 1223 fm 1205 f	— — 1191 fm	— — —	— — 1200 m	— — 1195 f	— — 1210 i	— — 1200 m
	—	—	—	—	1170 m	—	—	1170 m

C–O–H en cycle	1143 m	1145 f	—	—	—	—	1140 f	—
	1087 i	1090 m	—	—	—	—	1100 f	1100 f
	1018 m	1025 fm	1028 mi	1035 mi	1035 m	1022 mi	1028 mi	1040 f
	977 m 940 m 928 f	983 fm 943 f —	— 935 m —	— 940 m —	— — —	— 947 f 928 m	— 950 mi —	— — —
	848 i 835 i	855 m —	— —	— —	840 m —	— 808 f	— 875 fm	840 fm —
	788 tf	—	777 m	790 m	—	795 f 782 f	790 fm	—
C–H et C=C–H en cycle chélatique	758 i 738 i	760 fm 740 m	760 fm —	— —	— 725 m	767 fm —	745 m —	— 724 fm
	651 f 641 f	650 traces 640 f	656 m —	655 m —	650–590 mi —	655 fm —	655 f —	— 605 m
Me-ligand	554 tf 522 f	555 f 520 f	564 f 540 fm	550–505 m —	— —	— 522 fm	543 m —	— —
Me-ligand	418 tf	—	423 mi	432 mi	480–450 mi	— 404 m	— 415 m	500–460 mi

ti = très intense
i = intense
m = moyen
f = faible

450—400 cm^{-1} qui seraient dues aux vibrations de la liaison Me-ligand[4, 5] (MeO et Me—N).

En ce qui concerne la possibilité d'attribuer les vibrations des chélates de la bis-acétylacétone-éthylènediimine aux ligands correspondants, on se trouve encore dans le domaine de l'incertitude.

Du présent travail on doit retenir que chez les chélates de zirconium et de thorium avec la bis-acéthylacétone-éthylènediimine on a obtenu aussi des chélates intermédiaires qui contiennent, dans leur composition, encore deux anions anorganiques monovalents, par suite d'une chélation partielle.

Revue Roumaine de Chimie, 11, 67–78 (1966)

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ. III.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ ЗОЛЕЙ КРЕМНЕКИСЛОТЫ

С. ЦИЛЕНСКИ, И. МЫНДРУ и Д. ЧАКЭРЯНУ

Лаборатория коллоидальной химии Химического факультета Бухарестского университета

Получена редакцией 15 мая 1965 г.

Динамическая вязкость золей кислых и щелочных кремнекислот, приготовленных авторами в сравниваемых условиях (из щелочного силиката и сильной кислоты, прибавлением в обратном порядке реактивов) имеет различный ход кривых, а именно: а) вязкость щелочных золей изменяется по линейному соотношению (6), выведенному авторами из уравнения Штаудингера (2) и уравнения Смолуховского, касающегося коагуляции (5); б) вязкость кислых и щелочных золей вблизи застудневания изменяется экспоненциально; вязкость последних — вообще намного больше первых. Данные, полученные авторами, доказывают с большой вероятностью, что: а) щелочные золи, состоящие из сферических частиц являются нетиксотропными и имеют поведение ньютоновских жидкостей; б) кислые золи являются тиксотропными, неньютоновскими и состоят из молекулярных волокон, образующихся путем поликонденсации. У щелочных золей поликонденсация, вследствие которой получаются первичные изометрические агрегаты поликремневой кислоты, продолжается вблизи застудневания простой физической коагуляцией с иным реологическим поведением.

В коллоидной химии кремниевой кислоты издавна известны два основных и различных вида золей и гелей этой кислоты:

1. Кислые золи, получающиеся прибавлением кремнекислого натрия к раствору сильной кислоты; эти золи после застудневания превращаются в стекловидные, прозрачные и эластичные гели.

2. Щелочные золи, получающиеся обрабатыванием растворов щелочных силикатов различными гидролизирующимися солями металлов или же сильными кислотами. Гели, происходящие из этих щелочных золей, в отличие от кислых, являются непрозрачными (меловыми или матовыми), и по имеющимся литературным данным, приготовляются вообще только лишь обрабатыванием золями. Одним из авторов данной работы было показано в 1952 году, что эти же гели могут быть получены и в случае, когда силикатные растворы обрабатываются сильными кислотами, но только в определенных концентрациях[1].

Между стекловидными гелями, с одной стороны, и матовыми гелями — с другой были установлены различия только лишь относительно удельной поверхности, пористости, каталитической активности, адсорбционной способности, твердости и макроскопического аспекта; эти характеристики достаточны для различного использования этих гелей, но с физико-химической и структурной точек зрения не являются существенными.

Что касается структуры соответствующих кислых и щелочных золей, известно еще меньше.

Согласно представлениям большинства авторов, все золи кремнекислоты состоят из мета- и двукремниевой кислот, которые полимеризуются превращаясь в высокомолекулярные продукты, обладающие свойствами изополикислот.

Согласно этим представлениям, застудневание растворов кремниевой кислоты, как впервые показал Виллштеттер (1926), являлась бы реакцией поликонденсации с выделением воды, а соответствующие гели явились бы твердыми высокомолекулярными соединениями. Однако с этим не все согласны. Многие авторы рассматривают гели кремнекислоты, как очень вязкую фазу или как дисперсную систему в непрерывной фазе SiO_2.

Даже авторы, придерживающиеся волокнистой структуры, состоящей из сетчатых волокон, в поры которых включается вода, разного мнения по вопросу, образуются ли эти волокна поликонденсацией, простой коагуляцией или одномерной кристаллизацией[2].

Если учитывать разнообразность форм силикагеля, то нам кажется вероятным тот факт, что каждое из этих представлений, или по крайней мере часть из них, справедливы только для определенной формы золя и геля. Противоречивость некоторых литературных данных, касающихся структуры гелей и механизма застудневания кремниевой кислоты доказывает несовершенность представления о структуре и механизме застудневания этой кислоты.

В качестве примера в таблице 1, цитированной ранее опубликованной работы одного из авторов настоящей статьи [2], показан pH, соответствующий максимальной и минимальной скорости застудневания, согласно данным различных вышеуказанных авторов.

Чтобы выяснить этот вопрос, один из авторов настоящей статьи занялся уже давно изучением[1] двух вышеупомянутых разновидностей золей и гелей, исходя из гипотезы, сделанной одновременно с нами, Бакстером и Брайнтом[3], что механизмы застудневания в этих двух разновидностях золей, должны быть различными.

---

[1] S. Ţilenschi, *Rev. Chim. Acad. Bucureşt*, **5**, 305 (1954).

[2] S. Ţilenschi и A. Kaizerman, « Contribuţii la cinetica gelatinizării acidului silicic », Sesiunea a 4-a Ştiinţifică a Institutului de Construcţii, Бухарест, 1958.

[3] S. Baxter и K. C. Bryant, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3021; K. C. Bryant, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3017.

Таблица 1

pH — соответствующий наибольшей и наименьшей скорости застудневания кремниевой кислоты [2]

Наибольшая скорость	+ 0,5	5—6	5—8	8,5	9,5—11
Автор	Хард, Барклей 1940	Г.Б. Александер 1954	Тредуел 1935	Ж.Г. Веил 1952	Фрейндлих и Кон 1926
Наименьшая скорость	1—2	2—2,5	3—3,3	3,2	
Автор	Р.К. Илер 1955	Виллштеттер 1926	Кройт 1963	Тредуел 1935	

Учитывая тот факт, что в свежих золях кремниевая кислота находится всегда в виде мономера, в этом случае реакция поликонденсации кажется нам наиболее вероятной во всех «свежих» золях, независимо от их природы, по крайней мере, в начале процесса застудневания.

В кислой среде кремниевая кислота практически не диссоциирует и реакция поликонденсации имеет место между гидроксильными недиссоциированными группами. Весьма вероятно, что застудневание кислых золей заключается в непрерывной и постоянной реакции поликонденсации до образования конечного геля.

Застудневание простой физической коагуляцией, кристаллизацией и т.д. имеет место, вероятно, только в устаревших щелочных золях.

Включение растворителя в гель, даже в этих щелочных гелях (образующихся по всей вероятности и поликонденсацией и в процессе физической агрегации), заставляют нас учитывать и определенное ориентирование процесса агрегации, по определенным направлениям, ведущее к образованию различных пористых структур в виде тканей или пчелиных сотов и т.д.

Поэтому мы задались целью произвести сравнительное изучение двух основных разновидностей золей кремниевой кислоты методом, позволяющим получать данные по эволюции структуры соответствующих систем. Наиболее подходящими для этой цели являются реологические методы: вискозиметрия и реометрия.

Вискозиметрическое изучение золей было проведено раньше нас и другими авторами. В качестве примера можно привести недавнее исследование индийских ученых К.С. Сен и Б.И. Гош [4]. Однако эти авторы не произвели сравнительного исследования, так как и большинство авторов занимались или кислыми (Сен и Гош) или же щелочными золями [5]. Немногочисленные сравнительные исследования, проведенные до настоящего времени, не являются полными, будучи проведены в условиях, не позволяющих сделать общих выводов. Так, работа Р.

---

[4] K. C. Sen и B. N. Ghosh, *J. Indian Chem. Soc.*, **33**, 403 (1956).

[5] Gj. Dězelić и J. Krotohvil, *Kolloid Z.*, **173**, 38 (1960).

Спенсера, Мидлетона и Мерилла (1951 г.)[6], была проведена только лишь с кинетической точки зрения, время застудневания с главной целью изучать действие температуры на устойчивость золей; Бакстер и Брайнт[3] изучали щелочные золи только при помощи химико-аналитических и турбидиметрических методов.

Цитированные авторы заключили, что в кислой среде механизм застудневания является реакцией поликонденсации, а в щелочной среде — физической коагуляцией. Хотя эти выводы подтверждаются некоторыми свойствами получающихся гелей (эластичные и стекловидные в первом случае, мягкие и матовые — во втором), все же они неполны и не позволяют сделать какой-нибудь общий вывод.

В дальнейшем будут описаны как проведенные реологические измерения, так и полученные результаты и основные выводы, разработанные на основании этих результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. *Получение золей кремниевой кислоты*

Все изученные нами золи получались из растворов растворимого стекла с модулями между 1:1 и 1:3,3 и соляной кислоты ч.д.а.

Для проверки полученных данных проводилось несколько измерений с золями, полученными из Na_2SiO_3, ч.д.а. и из растворов растворимого стекла, очищенных на хроматографической колонке с активным углем.

Способ получения кислых и щелочных золей подробно описан в предыдущей работе[2]. Концентрация SiO_2 в золях определялась при помощи номограммы, данной в ранее опубликованной статье,[2] зная из прямых измерений плотность (пикнометрическим методом) и концентрацию Na_2O, определилась титрометрическим и пламефотометрическим методами.

Время застудневания золей регулировалась прибавлением меньших количеств силиката (в случае кислых золей) или соляной кислоты (в случае щелочных золей), по сравнению с количествами, необходимыми для быстрого застудневания.

Время застудневания считалось, как и в предыдущих работах, в тот момент, когда золь терял текучесть.

Так как при получении золей смесь непрерывно перемешивалась электромагнитной мешалкой, результаты были воспроизводимыми.

2. *Определение динамической вязкости*

Измерения проводились при помощи вискозиметра Оствальда, термостатированного при 20±0,01°C. Константа вискозиметра определялась использованием воды в качестве эталона и равнялась $K=1{,}06.10^{-2}$. Некоторые полученные данные изображены на рисунках 1 и 2.

На рис. 1 показано изменение динамической вязкости (в сантипуазах) во времени для трех щелочных золей, а на рис. 2 — для трех кислых золей, имеющих разное время застудневания, с составами, приведенными на таблице 2.

---

[6] R. W. Spencer, A. B. Middleton и R. C. Merrill, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1129 (1951).

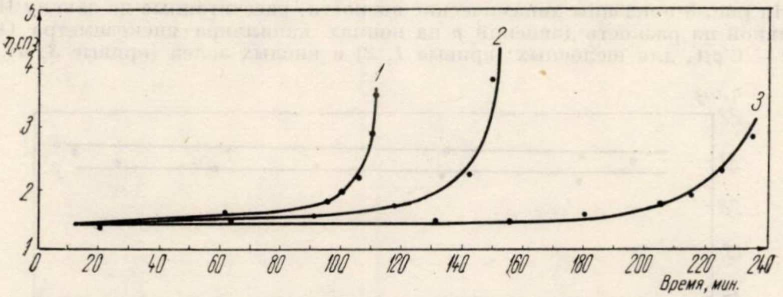


Рис. 1. — Изменение динамической вязкости щелочных золей со временем (*1*, *2*, *3* из табл. 2).

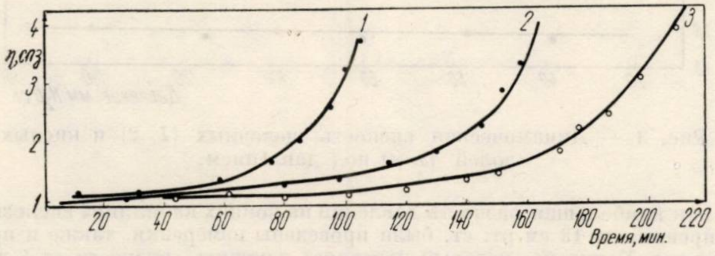


Рис. 2. — Изменение динамической вязкости кислых золей со временем (*1*, *2*, *3* из табл. 2).

Таблица 2

Состав щелочных и кислых изученных золей
(рис. 1 и 2)

золь	состав, %	SiO_2	Na_2O	HCl	H_2O
1	кислый	3,88	1,179	1,638	93,302
	щелочный	8,22	2,48	1,00	88,34
2	кислый	3,89	1,181	1,638	93,293
	щелочный	8,28	2,49	0,96	88,27
3	кислый	3,90	1,185	1,638	93,275
	щелочный	8,31	2,51	0,93	88,05

3. *Определение структурной вязкости и предельного напряжения текучести*

Эти определения проводились двумя различными методами: методом протекания через капилляры под разными давлениями в видоизмененном вискозиметре Оствальда и при помощи реовискозиметра Хопплера. Исследовались золи как таковые и золи, структура которых разрушалась непрерывным перемешиванием в реовискозиметре.

На рис. 3 показаны динамические вязкости, рассчитанные по закону Пуазейля, с поправкой на разность давлений p на концах капилляра вискозиметра Оствальда $\eta = \mathrm{C}\rho t - \mathrm{C}'\rho/t$, для щелочных (кривые *1*, *2*) и кислых золей (кривые *3*, *4*).

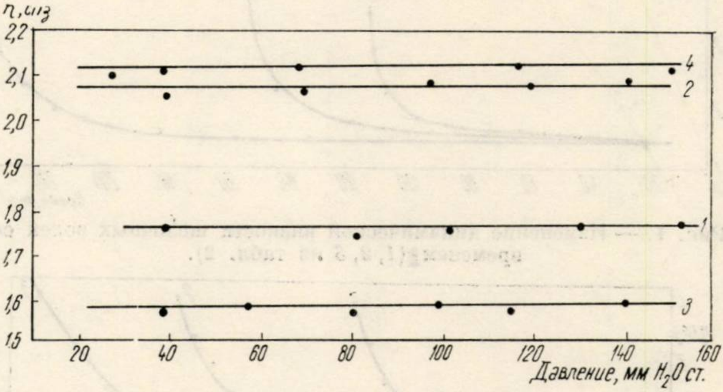


Рис. 3. — Динамическая вязкость щелочных (*1*, *2*) и кислых золей (*3*, *4*) под давлением.

Так как наибольшая разность давлений на концах капилляра вискозиметра Оствальда не превышала 13 см рт. ст. были проведены измерения также и при помощи реовискозиметра Хопплера, который позволяет измерять вязкости от 4 до 10^7 спз и тем самым, дает возможность наблюдать аномалии вязкости.

Для вычислений применялась формула:

$$P = \eta \frac{l}{30 K_0 t} \tag{1}$$

где: P — напряжение сдвига, гс/см²;

$\frac{l}{30\,\mathrm{K}_0\, t} = \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}$ — градиент скорости течения, сек$^{-1}$;

l — пробег шариком за время t;

K_0 — константа прибора.

На рис. 4,5 и 6 изображены кривые течения согласно формуле (1); по оси ординат отложен градиент скорости $\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x} = \frac{l}{30\, K_0\, t}$, а по оси абсцисс — напряжение сдвига P.

Для того, чтобы можно было произвести измерения на том же образце с неразрушенной структурой, при различных напряжениях сдвига, измеряемый путь реовискозиметра (30 мм) был разделен на более мелкие части. Для каждой части определялась скорость продвижения шарика под действием разного напряжения сдвига. Разделение пути на части осуществлялось останавливанием шарика эксцентриком, после чего менялось напряжение сдвига и продолжалось измерение скорости под другим напряжением.

На рис. 4 изображены кривые течения для щелочного золя для разных периодов его устарения.

На рис. 5 изображены кривые течения для кислого золя для разных периодов его устарения, как увеличением напряжения сдвига (сплошные кривые), так и уменьшением его (прерывистые кривые).

На рис. 6 изображены кривые течения кислого золя для разных периодов устарения, структура которого непрерывно разрушалась перемешиванием в пробирке прибора. Продолжение этих кривых дает предельные напряжения (P_m) на оси абсцисс, которые зависят от возраста золя.

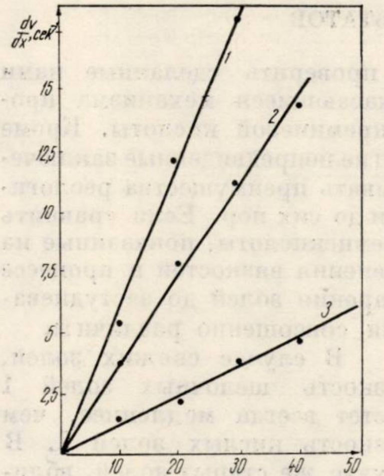


Рис. 4. — Кривые течения щелочных золей:

1. через 80 минут с момента их получения; 2. через 114 мин; 3. через 126 мин.

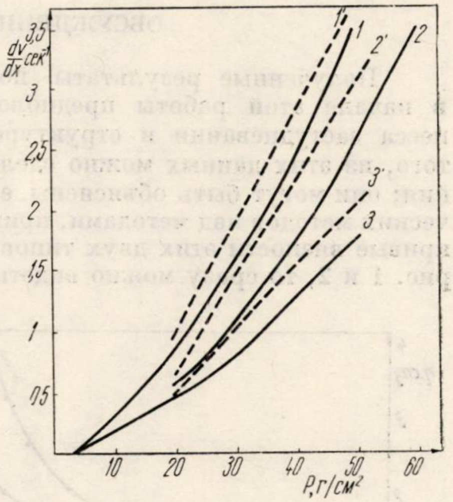


Рис. 5. — Кривые течения кислых золей:

1. через 2895 минут с момента их получения; 2. через 2940 мин; 3. через 3005 мин.

1', 2', 3', — кривые тиксотропного структурирования.

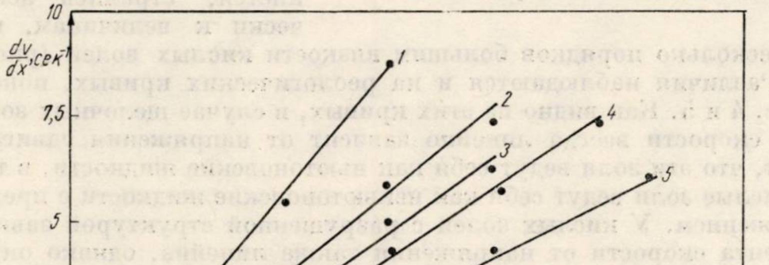


Рис. 6 — Кривые течения кислого золя, структура которого непрерывно разрушалась перемешиванием:

1. через 445 мин.; 2. 480 мин.; 3. 502 мин.; 4. 510 мин.; 5. 535 мин.; 6. 550 мин.; 7. 552 мин.

4. *Другие определения золей*

Кроме вышеуказанных измерений проводились также измерения pH, броуновского движения и мутности. Результаты этих измерений будут опубликованы в следующем сообщении.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты позволяют проверить сделанные нами в начале этой работы предположения, касающиеся механизма процесса застудневания и структуры золей кремниевой кислоты. Кроме того, из этих данных можно сделать и другие непредвиденные заключения; они могут быть объяснены, если учитывать преимущества реологических методов над методами, примененными до сих пор. Если сравнить кривые вязкости этих двух типов золей кремнекислоты, показанные на рис. 1 и 2, то сразу можно видеть, что изменения вязкостей в процессе старения золей до застудневания совершенно различны.

В случае свежих золей, вязкость щелочных золей 1 растет всегда медленнее, чем вязкость кислых золей 2. В случае же старых золей, вблизи точки застудневания, скорость увеличения вязкостей становится у щелочных золей намного большей, чем у кислых. Вязкость щелочных старых золей значительно изменяется, стремясь асимптотически к величинам, на один или несколько порядков большим вязкости кислых золей (рис. 7).

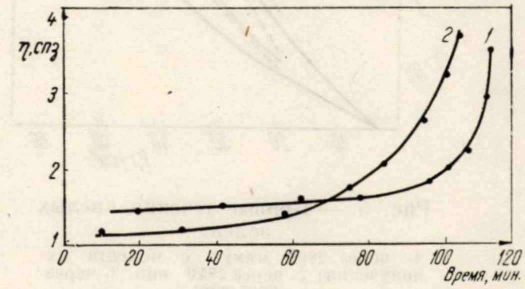


Рис. 7.—Сравнительные вязкости двух типов золей, показанных на рис. 1 и 2.

Различия наблюдаются и на реологических кривых, показанных на рис. 4 и 5. Как видно из этих кривых, в случае щелочных золей градиент скорости всегда линейно зависит от напряжения сдвига, а это значит, что эти золи ведут себя как ньютоновские жидкости, в то время как кислые золи ведут себя как неньютоновские жидкости с предельным напряжением. У кислых золей с разрушенной структурой зависимость градиента скорости от напряжения также линейна, однако они имеют предельное напряжение (рис. 6). Это предельное напряжение тем больше, чем старше золь.

Часто встречающиеся в литературе утверждения, что золи кремнекислоты тиксотропны, относятся, следовательно, только к кислым золям, которые получаются в условиях, указанных нами в начале этой работы, и только для изученных областей концентрации.

Как показывают полученные нами результаты, кислые золи состоят вероятно из волокон или из цепей поликремниевой кислоты. Последняя образуется в результате поликонденсации кремниевой кислоты по определенному направлению, а длина этих цепей растет по мере старения золя. В конечной стадии старения цепи поликремниевой кислоты связываются между собой до застудневания. Поэтому вязкость этих золей продолжает расти во все время старения благодаря процессу поликонденсации. Поведение щелочных золей как ньютоновские жидкости подтверждает сферическую или изометрическую структуру коллоидных частиц кремнекислоты в этих золях, что было показано и ранее путем оптических,[5] нефелометрических исследований и даже непосредственным наблюдением под электронным микроскопом. Хотя вязкость этих золей мала, все же она растет монотонно со временем, очевидно, благодаря укрупнению соответствующих частиц. Такое линейное изменение вязкости золя, составленного из изометрических частиц, можно выразить общеизвестным уравнением Эйнштейна, которое после ряда простых преобразований может принять следующий вид:

$$\eta_s = Kc \tag{1}$$

где η_s — удельная вязкость;
K — константа;
c — концентрация золя.

Если η_s изменяется линейно во времени, то согласно этому уравнению, концентрация c коллоидной части раствора кремнекислоты должна бы также изменяться линейно. Иными словами, реакция образования коллоидной поликремниевой кислоты должна быть реакцией нулевого порядка.

Известно, что независимо от механизма образования коллоидных частиц (физический механизм, простая коагуляция, поликонденсация), рост этих частиц за счет монокремниевой кислоты может происходить только по механизму бимолекулярной или полимолекулярной незаторможенной реакции (особенно в случае щелочных золей).

Простейшее уравнение, которому могла бы подчиняться в этом случае вязкость, —это уравнение Штаудингера для растворов полимеров, имеющих молекулы цилиндрической или клубкообразной формы[7]:

$$\eta_s = KcM. \tag{2}$$

Подставляя в первом приближении $\overline{M}$, $\overline{M}_n$ (средняя численная масса) получаем:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{N \sum n_i m_i}{\sum n_i} = \frac{n_0 M_0}{\Sigma n_i}, \tag{3}$$

где по определению:

$$c = n_0 m_0 = \sum n_i M_i = n_0 \frac{M_0}{N}; \tag{4}$$

n и m—соответственно число и действительная масса частиц.

Сумма $\sum n_i$ из (3) может быть получена из одного основного уравнения коллоидной химии, а именно, из уравнения Смолуховского для перикинетической коагуляции:

$$\sum n_i = \frac{n_0}{1 + k_1 \frac{n_0 t}{2}} = \frac{n_0}{1 + t/\theta}, \tag{5}$$

---

[7] R. Staudinger, „Organische Kolloid-chemie", Verlag Vieweg, Braunschweig, 1950.

где выражение $2/k_1n_0$ (k_1 — константа скорости процесса) представляет собой «удельное время коагуляции». Уравнение (5) также основывается на гипотезе бимолекулярной незаторможенной реакции. Из соотношений (2), (3) и (4) получаем:

$$\eta_s = KM_0c\left(1 + \frac{k_1n_0t}{2}\right), \tag{6}$$

которые можно записать и в виде:

$$\eta_s = a(1 + bt), \tag{6'}$$

где a и b имеют следующие значения:

$$a = K.M_0c\,; \quad b = \frac{n_0k_1}{2} = \frac{1}{\theta}\left(M_0 = \frac{Nc}{n_0}\right). \tag{7}$$

Уравнение (6), выведенное выше, показывает и с теоретической точки зрения, что вязкость золей кремнекислоты, состоящих из макромолекул цилиндрической и клубкообразной формы, должна подчиняться линейному уравнению, что и установлено опытными данными. Очевидно, уравнение (6) представляет собой только первое приближение точного соотношения, где нужно было бы учитывать и следующие положения:

1) что M в соотношении (2) часто содержит показатель степени α ($\alpha = 0{,}5 - 1$);

2) и что средняя масса того же соотношения почти всегда ближе к средней весовой массе $\overline{M}_g$, чем к $\overline{M}_n$.

Так как всегда $\overline{M}_g > \overline{M}_n$ и $\alpha < 1$, эти приближения компенсируются в большинстве случаев и уравнение (6) может выражать с достаточной точностью изменения вязкости со временем в соответствующих золях, в особенности в период образования кремниевой кислоты, когда золи монодисперсны и средние статистические массы равны.

Для измерений, данные которых показаны на рис. 1, константы имели следующие значения:

1) $a = 0{,}40$ ав $= 5.10^{-5}$
2) $a = 0{,}40$ ав $= 3.10^{-5}$
3) $a = 0{,}40$ ав $= 1.10^{-5}$.

Если вычислить эти константы по уравнению (7) (подставляя $M_0 = 76$; $\frac{1}{\theta} = 10^{-3}$; $K = 10^{-4}$), то получается для ав значение в пределе 10^{-4} — 10^{-5}. Отклонения от экспериментально найденных значений могут быть обусловлены как различными значениями константы K, так и различными удельными временами (временами полукоагуляции). Проведенные нами измерения в этой работе не позволили пока сделать более тщательной проверки этих констант.

Что касается быстрого возрастания вязкости щелочных золей в конечной стадии, вблизи застудневания, то это обусловлено физическими процессами слияния частиц в более крупные агрегаты. Одновременно с процессом агрегации протекает и включение некоторого количества окружающей среды (растворителя). Таким образом, объем дисперсной фазы возрастает за счет того количества среды, которое содержит эти агрегаты, и как следствие возрастает вязкость системы по уравнению (1). Этот процесс укрупнения агрегатов продолжается до тех пор, пока вся система не станет одним крупным агрегатом, то есть пока система не превратится в гель.

В кислых золях возрастание вязкости обусловлено образованием макромолекул кремниевой кислоты поликонденсацией, что также продолжается до тех пор, пока золь не превратится в прозрачный, эластичный гель, типичный для макромолекулярных соединений.

ВЫВОДЫ

1. Были получены щелочные и кислые золи кремниевой кислоты методом обработки растворов растворимого стекла сильными кислотами и наоборот.

2. Проведено сравнительное исследование вискозиметрическими методами двух основных разновидностей золей кремнекислоты, из которых образуются, соответственно, матовые и стекловидные гели. Показано, что реологически они имеют различные поведения:

а) кислые золи тиксотропны, ведут себя как неньютоновские жидкости и состоят из анизометрических или волокнистых частиц;

б) щелочные золи нетиксотропны, ведут себя как ньютоновские жидкости и состоят из сферических или изометрических частиц.

3. Во время старения нетиксотропных щелочных золей были обнаружены две основные стадии:

а) в первой стадии наблюдается медленное и линейное изменение вязкости со временем и процесс подчиняется уравнениям (6) и (7), выведенными в этой работе из уравнения Штаудингера (2) и из уравнения Смолуховского (5) для перикинетической коагуляции.

б) во второй стадии наблюдается экспоненциальное изменение вязкости со временем.

4. Проверка линейной зависимости вязкости от времени (6) для свежих щелочных золей показывает, что частицы этих золей изометричны, что следует и из соотношения (2), из которого выведено уравнение (6). Эта же проверка соотношения (6) показывает, что процесс старения свежих щелочных золей является процессом незаторможенной коагуляции и подчиняется кинетическому уравнению бимолекулярной реакции, что также следует из соотношения (5), использованного при выводе уравнения (6).

5. Были выяснены структура и механизм застудневания золей кремнекислоты. Показано, что они могут быть изометрическими и нетиксотропными, когда образуются в щелочной среде, или же волокнистыми и тиксотропными, когда образуются в кислой среде. Процесс застудневания является как процессом поликонденсации кремниевой кислоты, так и процессом физической коагуляции, в зависимости от физико-химических условий получения золей и от их возраста (то есть от времени, прошедшего с момента их получения).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 79–83 (1966)

REFRAKTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG ÜBER DIE BILDUNG DER KOMPLEXEN SAMARIUMHALOGENIDE IN WÄSSRIGER LÖSUNG

P. SPACU und ILEANA ALBESCU

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Akademie
Bukarest

Eingegangen am 24. Mai 1965

Man bringt die Ergebnisse der refraktometrischen Untersuchung der Systeme der Art $SmX_3 - Me^IX(Me^I = Na, K, Rb, Cs, X=Cl\ Br)$ in konz. Lösungen und weist auf folgende entstandene Verbindungen hin : $Me^I[SmCl_4]$ Me=Na, K ; $Me^I_2[SmCl_5]$ Me^I = Rb, Cs ; $Me^I[SmBr_4]$ Me^I = Na, K, Rb ; $Me^I_2[SmBr_5]$ Me^I = Na, K, Rb ; $Me^I_3[SmBr_6]$ Me^I = K. Beim Vergleich mit den durch dasselbe Verfahren untersuchten Elementen, wird auf das verschiedene Verhalten des Samariums hingewiesen, das auch im System $SmBr_3$—$Me^IBr(Me^I$ = Na, K,Rb) Verbindungen bildet.

Die Untersuchung der Wechselwirkung des $SmCl_3$ mit den Alkalichloriden (Na, K, Rb, Cs) wurde kürzlich in Schmelzen[1–4] vorgenommen und erweist sich sowohl vom theoretischen als auch vom praktischen Standpunkt aus wichtig.

Es ist also von Interesse, innerhalb unseres Studiums über die Entstehung von Komplexverbindungen in wäßriger Lösung auch das Verhalten der Samariumchloride zu prüfen.

VERSUCHSTEIL

Wir arbeiteten unter denselben Verhältnissen wie in den vorigen Berichten.[5]

Es wurde die Methode der kontinuierlichen Variationen angewandt, wobei man mit äquimolekularen Lösungen arbeitete, und das Verfahren der „molar-ratio" in nichtäquimolaren

---

[1] G. I. Novikov und A. K. Baev, *Zhur. neorg. Khim.*, **9** (7), 1669 (1964) ; *Chem. Abstr.*, **58**, 2889 (1962) ; **60**, 9938 (1964).

[2] Y. L. Sung und G. I. Novikov, *Zhur. neorg. Khim.*, **8**, 700 (1963) ; *Chem. Abstr.*, **59**, 4596 (1963).

[3] G. I. Novikov, O. G. Polyachenok und S. A. Frid, *Zhur. neorg. Khim.*, **9** (2), 474 (1964) ; *Chem. Abstr.*, **59**, 3521 (1963).

[4] B. G. Korshunov, D. V. Drobat, V. V. Bukhtigarov und Z. N. Shevtsova, *Zhur. neorg. Khim.*, **9** (6), 1427 (1964) ; *Chem. Abstr.*, **61**, 5188 (1965).

[5] P. Spacu, I. Albescu und Eug. Dragomir, *Studii şi Cercetări Chim. Acad.* Bucarest, **10**, 97 (1962) ; **11**, 345 (1962) ; **12**, 267, 277, 373 (1963).

Lösungen. Die Ergebnisse führten zu den gleichen Schlußfolgerungen. Die von der Zusammensetzung des Gemisches bedingten Abweichungen wurde graphisch (Δ_n) dargestellt

$$\Delta_n = n_t - n_D^{20^\circ}$$

Den experimentellen Brechungsexponenten bestimmte man mit einem Immersionsrefraktometer Zeiss, bei 20° für die Linie D des Natriums.

Den theoretischen Brechungsexponenten n_t berechnete man nach der Formel:

$$n_t = \frac{xn_1d_1 + yn_2d_2}{xd_1 + yd_2} - \frac{xyd_1d_2}{(xd_1 + yd_2)^2}\left[B_1C_1^2 + B_2C_2^2 - (B_1 + B_2)\,C_1C_2\right]$$

wobei x, y — Volumen der Systemkomponenten sind.

Die Konstanten B_1 und B_2 wurden algebraisch aus der konzentrationbedingten Änderung des Brechungsexponenten berechnet.

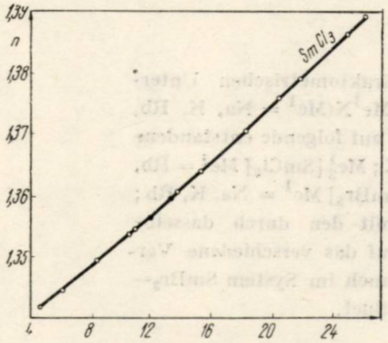


Abb. 1.— Änderungskurve des konzentrationsabhängigen Brechungsexponenten für wäßrige $SmCl_3$-Lösungen.

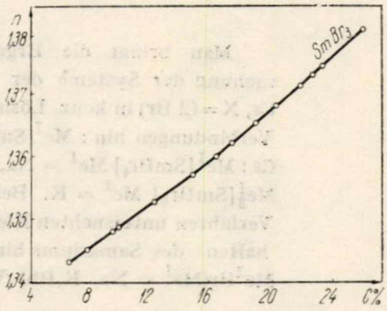


Abb. 2.— Änderungskurve des konzentrationsabhängigen Brechungsexponenten für wäßrige $SmBr_3$-Lösungen.

Für das Verfahren der „molar-ratio" wurde n_t nach der Formel

$$n_t = \frac{xn_1d_1 + yn_2d_2 + wn_3d_3}{xd_1 + yd_2 + wd_3}$$

berechnet, wobei die Abweichung als vom Molarverhältnis der Komponenten abhängig dargestellt ist.

A. *Die Systeme $SmCl_3$—Me^ICl* (Me = Na, K, Rb, Cs)

Tabelle 1

Lfd. Nr.	Untersuchtes System	Ausgangskomponenten	Konz. %	d_{20°	$n_D^{20^\circ}$	$B_i \cdot 10^{-5}$
1	$SmCl_3$—NaCl	$SmCl_3$	25,924	1,29753	1,38944	1,549
		NaCl	5,860	1,04041	1,34303	0,177
2	$SmCl_3$—KCl	$SmCl_3$	25,924	1,29753	1,38944	1,549
		KCl	7,469	1,04635	1,34284	0,254
3	$SmCl_3$—KCl	$SmCl_3$	25,924	1,29753	1,38944	—
		KCl	14,933	1,09714	1,35311	—
4	$SmCl_3$—RbCl	$SmCl_3$	25,67	1,29322	1,38911	1,552
		RbCl	12,63	1,09830	1,34478	0,393
5	$SmCl_3$—CsCl	$SmCl_3$	25,67	1,29322	1,38911	1,552
		CsCl	16,881	1,14462	1,34744	0,530

Das System $SmCl_3$ – NaCl

Die Ergebnisse sind aus Abbildung 3 ersichtlich. Die Änderungskurve weist ein Maximum auf, das dem Verhältnis 1 : 1 entspricht und auf die Entstehung der Verbindung Na$[SmCl_4]$ hindeutet.

Die Untersuchung der Schmelzen durch das Verfahren der thermischen Analyse von Korshunov und Mitarb.[4] ergibt, daß die Verbindung $Na_2[SmCl_5]$ entsteht. Obwohl die Arbeitsbedingungen verschieden und unvergleichlich sind, könnte aus dem Verlauf der obigen Kurve, beim Komponentenverhältnis 1 : 2, die Entstehung derselben Verbindung auch in der Lösung angenommen werden; unter unseren Arbeitsbedingungen ist sie aber weniger beständig.

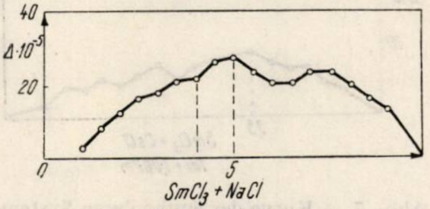


Abb. 3. – Kurve des äquimolaren Systems $SmCl_3$ + NaCl.

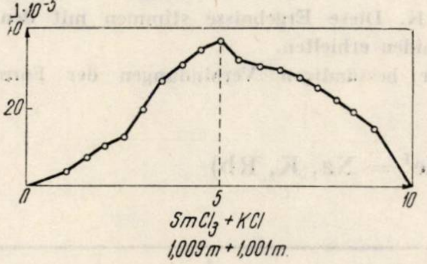


Abb. 4. – Kurve des äquimolaren Systems $SmCl_3$ + KCl.

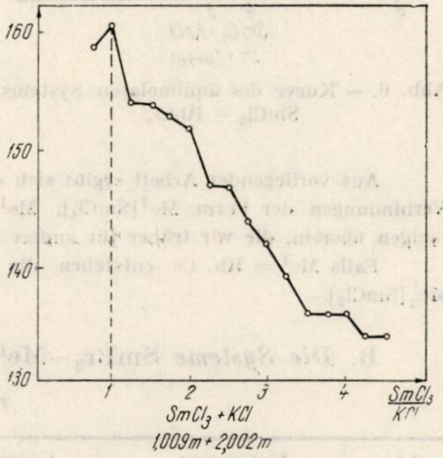


Abb. 5. – Kurve des nichtäquimolaren Systems $SmCl_3$ + KCl.

Das System $SmCl_3$ – KCl

Aus Abbildung 4 und 5 wird das Bestehen der Verbindung K$[SmCl_4]$ entnommen, deren Abweichungswerte größer sind als beim vorigen System. Die thermische Analyse der Schmelzen[4] ergab die Entstehung der Verbindungen $K_3[SmCl_6]$; $K_2[SmCl_5]$, K(Sm_2Cl_7).

Das System $SmCl_3$ – RbCl

Der Abweichungswert aus Abbildung 6 weist auf eine Verbindung der Form $Rb_2[SmCl_5]$, deren Maximum im Vergleich zum Normalverhältnis etwas verschoben ist, woraus auf geringe Beständigkeit in wäßriger Lösung zu schließen ist.

Die thermische Analyse der Schmelzen[4] ergibt die Verbindungen $Rb_3[SmCl_6]$ und Rb $[Sm_2Cl_7]$.

Das System $SmCl_3 - CsCl$

Für dieses System weist die refraktometrische Methode, beim Verhältnis in wäßriger Lösung 1 : 2, auf die Verbindung $Cs_2 [SmCl_5]$.

Die Untersuchung der Schmelzen ergibt die Verbindungen $Cs_3 [SmCl_6]$ und $Cs [Sm_2Cl_7]$.

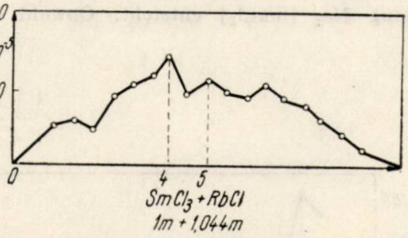


Abb. 6. — Kurve des äquimolaren Systems $SmCl_3 + RbCl$.

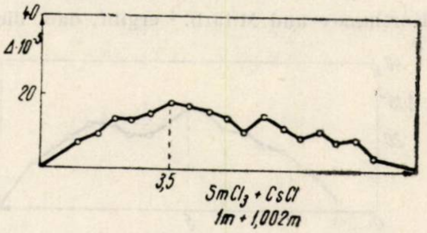


Abb. 7. — Kurve des äquimolaren Systems $SmCl_3 + CsCl$.

Aus vorliegender Arbeit ergibt sich die größere Beständigkeit in wäßriger Lösung der Verbindungen der Form $Me^I[SmCl_4]$, $Me^I = Na, K$. Diese Ergebnisse stimmen mit denjenigen überein, die wir früher für andere Lanthaniden erhielten.

Falls $Me^I = Rb, Cs$ entstehen die weniger beständigen Verbindungen der Form $Me^I_2 [SmCl_5]$.

B. *Die Systeme* $SmBr_3 - Me^IBr$ $(Me^I = Na, K, Rb)$

Tabelle 2

Lfd. Nr.	Untersuchtes System	Ausgangskomponenten	Konz. %	$d_{20°}$	$n_D^{20°}$	$B_i . 10^{-5}$
1	$SmBr_3 - NaBr$	$SmBr_3$	20,146	1,21245	1,36807	1,272
		NaBr	5,32	1,04074	1,34028	0,7445
2	$SmBr_3 - KBr$	$SmBr_3$	20,146	1,21245	1,36807	1,272
		KBr	6,144	1,04366	1,34018	0,603
3	$SmBr_3 - KBr$	$SmBr_3$	20,40	1,121499	1,36859	—
		KBr	12,649	1,09496	1,34850	
4	$SmBr_3 - RbBr$	$SmBr_3$	20,146	1,21245	1,36807	1,272
		RbBr	8,49	1,06698	1,34082	0,603

Auf das verschiedentliche Verhalten des Samariums zu den innerhalb dieser Systeme bisher untersuchten Lanthaniden, soll besonders hingewiesen werden. Zum ersten Male wird die Entstehung von Verbindungen nachgewiesen.

Das System $SmBr_3 - NaBr$

Aus Abbildung 8 — mit einer Verschiebung der Abweichungswerte — läßt sich auf 2 Verbindungen schließen, davon die erste, weniger beständige, dem Verhältnis 1 : 2 für die Verbindung $Na_2 [SmBr_5]$ entspricht und die zweite, beständigere, beim Verhältnis 1 : 1 der Verbindung $Na [SmBr_4]$.

Das System $SmBr_3$ — KBr

Aus Abbildung 9, mit geringerem Abweichungswert, ist beim Verhältnis 1 : **2** die Entstehung der Verbindung K_2 [$SmBr_5$] und beim Verhältnis 1 : 1 die Verbindung K [$SmBr_4$] zu entnehmen.

Wie auch aus der Methode der „molar-ratio" zu entnehmen ist (Abb. 10) wird auch in diesem Fall bei den Verhältnissen 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3 auf die Gegenwart der Verbindungen K [$SmBr_4$], K_2[$SmBr_5$] und K_3 [$SmBr_6$] hingewiesen.

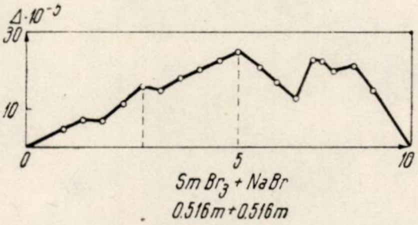


Abb. 8. — Kurve des äquimolaren Systems $SmBr_3$ + NaBr.

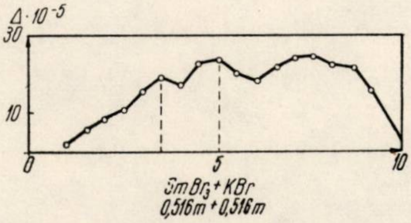


Abb. 9. — Kurve des äquimolaren Systems $SmBr_3$ + KBr.

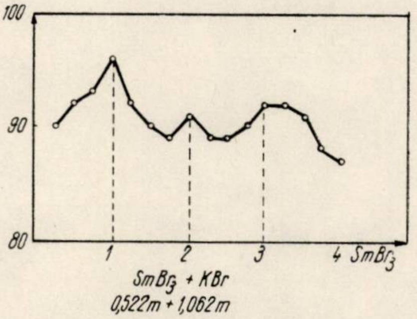


Abb. 10. — Kurve des nichtäquimolaren Systems $SmBr_3$ + KBr.

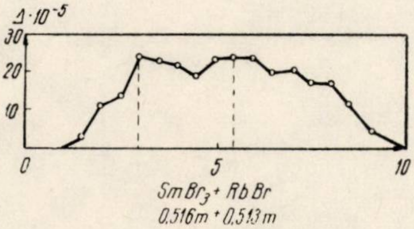


Abb. 11. — Kurve des äquimolaren Systems $SmBr_3$ + RbBr.

Das System $SmBr_3$ — RbBr

Wie aus Abbildung 11 zu entnehmen, wird unter denselben Arbeitsbedingungen auf die Verbindungen Rb_2 [$SmBr_5$] und Rb [$SmBr_4$] hingewiesen, wobei das Verhältnis 1 : 1 und 1 : 2 im Vergleich zum theoretischen Wert verschoben ist.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 85–101 (1966)

THERMODYNAMIC STUDY ON ADVANCED PURIFICATION OF SILICON. I

THE STUDY OF THE EQUILIBRIUM IN THE SYSTEM Si, SiCl, $SiCl_2$, H_nSiCl_{4-n} ($n=0\ldots4$), HCl and H_2

IOAN NIEDERKORN and ANDREI WOHL
ICECHIM (Institute of Chemical Researches), Bucharest

Received April 13, 1965

Starting from the thermodynamic potentials of formation of $SiCl_4$, $HSiCl_3$, $SiCl_2$, H_2SiCl_2, SiCl, H_3SiCl, SiH_4, HCl, H_2 and Si, the equilibrium constants were established for seven independent chemical equations. On the basis of these values, the partial pressures at equilibrium for the above mentioned compounds were calculated at temperatures of 400...500...1500°K and for various initial compositions. The results obtained with the CIFA-4 type electronic computer were used for establishing the yields of formation of $HSiCl_3$ and Si.

1. In order to obtain silicon of high purity, these last years two methods were developed: reduction of $HSiCl_3$ with H_2 and reduction of $SiCl_4$ with H_2. Although both methods are known for long, with the corresponding experiments and some kinetic studies, [1, 2, 3] from the thermodynamic point of view the problem is poorly studied. In the literature, we found thermodynamic calculations for systems with maximum 5 components: $SiCl_4$, $HSiCl_3$, $SiCl_2$, HCl and H_2. [1, 4, 5, 6] The authors of all these calculations agreed as to the discrepancy between the experimental data obtained and those resulting from the above mentioned thermodynamic calculations. As regards the cause of this discrepancy, some authors [6]

---

[1] S. Yoshizawa, T. Hashino and S. Sakaguchi, *Bulletin of the Tokyo Institute of Technology*, 1964.

[2] A. M. Stein, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 483 (1964).

[3] R. R. Monchamp, W. J. McAleer and P. I. Pollak, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 879 (1964).

[4] E. Wolf, *Z. anorg. Chem.*, **313**, 228 (1961).

[5] E. Wolf, *Z. Chem.*, **2**, 343 (1962).

[6] * * * Private communication from Haldor Topsoe Baunegaardsvej 73, Hellerup – Denmark. Notes No 1, 2 and 3 regarding the equilibrium in the system $SiCl_4$, $HSiCl_3$, $SiCl_2$, HCl, H_2 and Si (1958).

considered it to be due to the formation of SiCl, not taken into account in the above mentioned thermodynamic equations, the possible intervention of such compounds as H_2SiCl_2 and H_3SiCl being not excluded.

The thermodynamic data found (that is, the thermodynamic potentials for the formation from elements at constant pressure) for $SiCl_4$, $HSiCl_3$, H_2SiCl_2, $SiCl_2$, H_3SiCl, SiCl, SiH_4 and HCl at temperatures of 400, 500 ... 1500°K [6, 7, 8] allowed us to calculate the equilibrium in the system formed by the above mentioned compounds plus H_2 and Si. Trying to obtain equilibrium thermodynamic constants, which are to vary within as limited a range as possible the following chemical reactions were chosen *):

I. $SiCl_4 + H_2 = HSiCl_3 + HCl$
II. $2HSiCl_3 = Si + SiCl_4 + 2HCl$
III. $SiCl_2 + H_2 = Si + 2HCl$
IV. $H_2SiCl_2 = Si + 2HCl$
V. $H_3SiCl = Si + HCl + H_2$
VI. $SiH_4 = Si + 2H_2$
VII. $2SiCl = Si + SiCl_2$

The gases were considered ideal gases and the sum of their partial pressures — constant and equal to 1 atm. The equilibrium constants of the reactions I...VII are given in table 1.

Table 1

Equilibrium constants for the reactions I...VII as function of temperature

T°K	K_I	K_{II}	K_{III}	K_{IV}	K_V	K_{VI}	K_{VII}
298.15	2.83×10^{-7}	1.04×10^{-20}	6.16×10^{3}	7.41×10^{-18}	2.72×10^{-15}	1.19×10^{-7}	1.08×10^{89}
400	9.57×10^{-5}	1.01×10^{-14}	3.32×10^{2}	4.47×10^{-12}	2.11×10^{-10}	1.15×10^{-4}	9.89×10^{63}
500	9.42×10^{-4}	1.10×10^{-10}	6.67×10^{1}	1.21×10^{-8}	1.78×10^{-7}	4.67×10^{-3}	2.36×10^{49}
600	5.60×10^{-3}	3.94×10^{-8}	2.20×10^{1}	2.36×10^{-6}	1.68×10^{-5}	7.53×10^{-2}	4.24×10^{39}
700	1.86×10^{-2}	1.87×10^{-6}	7.83×10^{0}	7.88×10^{-5}	3.90×10^{-4}	5.61×10^{-1}	4.12×10^{32}
800	5.31×10^{-2}	5.57×10^{-5}	5.53×10^{0}	1.69×10^{-3}	5.19×10^{-3}	2.65×10^{0}	2.93×10^{27}
900	1.06×10^{-1}	6.36×10^{-4}	3.12×10^{0}	1.50×10^{-2}	3.53×10^{-2}	8.83×10^{0}	2.86×10^{23}
1000	1.87×10^{-1}	4.53×10^{-3}	2.43×10^{0}	8.70×10^{-2}	1.66×10^{-1}	2.34×10^{1}	1.58×10^{20}
1100	2.94×10^{-1}	2.04×10^{-2}	1.70×10^{0}	3.42×10^{-1}	5.68×10^{-1}	5.30×10^{1}	3.65×10^{17}
1200	4.68×10^{-1}	7.36×10^{-2}	1.39×10^{0}	1.15×10^{0}	1.65×10^{0}	1.03×10^{2}	2.33×10^{15}
1300	6.75×10^{-1}	2.02×10^{-1}	1.09×10^{0}	3.01×10^{0}	3.91×10^{0}	1.81×10^{2}	3.37×10^{13}
1400	1.09×10^{0}	5.65×10^{-1}	9.52×10^{-1}	7.34×10^{0}	8.49×10^{0}	2.93×10^{2}	8.26×10^{11}
1500	1.66×10^{0}	7.88×10^{-1}	9.77×10^{-1}	1.46×10^{1}	1.59×10^{1}	4.46×10^{2}	3.55×10^{10}

There are nine unknowns, the partial pressures of the following gaseous components: $p_{SiCl_4} = p_1$, $p_{HSiCl_3} = p_2$, $p_{SiCl_2} = p_3$, $p_{H_2SiCl_2} = p_4$, $p_{SiCl} = p_5$, $p_{H_3SiCl} = p_6$, $p_{SiH_4} = p_7$, $p_{HCl} = p_8$ and $p_{H_2} = p_9$, and their calculation requires a system with an equal number of equations. The great number of chemical reactions and their complexity led us to give up the classical method for studying this type of problems, that is by attributing the coefficients α, β, γ, etc. characterizing the degrees of conversion in accordance with the reactions I, II, III, etc. We considered, instead, that the values of the unknowns $p_1 \ldots p_9$ should satisfy the seven equations defining the equilibrium constants $K_{\mathrm{I}} \ldots K_{\mathrm{VII}}$, and, besides, another two equations deduced from the following criteria :

---

*) In the system considered, seven represents the utmost number of independent reactions (nonreductible one from the other) that may be established.

[7] "Janaf Thermochemical Data", completed and calculated by the Dow Chemical Company, Thermal Laboratory, Midland, Michigan (1960).

[8] LANDOLT-BÖRNSTEIN, vol. II2/4, ed. 6, 1961, p. 450.

— the sum of partial pressures should be equal to 1 ;

— the number of gram-atoms of both Cl and H in the system should be the same at equilibrium as initially. Taking into account our fundamental assumption regarding the composition of the system — that Cl and H atoms appear only in compounds in gaseous state — the relationships may be written :

$$\sum m_{i(\mathrm{Cl})} n_i^0 = \sum m_{i(\mathrm{Cl})} n_i \quad \text{and} \quad \sum m_{i(\mathrm{H})} n_i^0 = \sum m_{i(\mathrm{H})} n_i$$

where : $m_{i(\mathrm{Cl})}$ and $m_{i(\mathrm{H})}$ = number of Cl and H atoms in the molecule of the component i ;

n_i^0 and n_i = number of initial moles and number of moles at equilibrium in the component i.

As the gases are ideal gases and their total pressure is equal to the unity, the molar fraction of each component is equal to its partial pressure. It results :

$$N^0 \sum m_{i(\mathrm{Cl})} p_i^0 = N \sum m_{i(\mathrm{Cl})} p_i \quad \text{and identically :}$$

$$N^0 \sum m_{i(\mathrm{H})} p_i^0 = N \sum m_{i(\mathrm{H})} p_i$$

where : N^0 and N = the total number of initial moles and the number of moles at equilibrium ;

p_i^0 and p_i = the initial partial pressure and the partial pressure at equilibrium for the component i.

This may be expressed by :

$$\frac{\sum m_{i(\mathrm{Cl})} p_i^0}{\sum m_{i(\mathrm{H})} p_i^0} = \frac{\sum m_{i(\mathrm{Cl})} p_i}{\sum m_{i(\mathrm{H})} p_i}$$

Therefore, the system of equations that is to be solved is :

$$\frac{p_2 \cdot p_8}{p_1 \cdot p_9} = K_{\mathrm{I}} \tag{1}$$

$$\frac{p_1 \cdot p_8^2}{p_2^2} = K_{\mathrm{II}} \tag{2}$$

$$\frac{p_8^2}{p_3 \cdot p_9} = K_{\mathrm{III}} \tag{3}$$

$$\frac{p_8^2}{p_4} = K_{\mathrm{IV}} \tag{4}$$

$$\frac{p_8 \cdot p_9}{p_6} = K_{\mathrm{V}} \tag{5}$$

$$\frac{p_9^2}{p_7} = K_{\mathrm{VI}} \tag{6}$$

$$\frac{p_3}{p_5} = K_{\mathrm{VII}} \tag{7}$$

$$\Sigma p_i = 1 \tag{8}$$

$$\frac{\Sigma m_{i(\mathrm{Cl})} p_i}{\Sigma m_{i(\mathrm{H})} p_i} = A_n \tag{9}$$

(Values of A_n depending on the initial conditions chosen)

Mention should be made that, in case of initial (and, of course, final) lack of substances containing atoms of Cl in the system, the number of unknowns is only two and they may be calculated from the equations (6) and (8). In case the initial system is devoid of H compounds, there are three unknowns; their values may be calculated from the equations (7) and (8) and an equation deduced from the relationship:

$$\mathrm{SiCl_4} + \mathrm{Si} = 2\mathrm{SiCl_2}$$

The equilibrium constants for this relationship are to be derived from those of the reactions I and III.

As regards the value of $p_{\mathrm{SiCl}} = p_5$, the following argument may be employed:

Equation (7) gives:

$$p_5 = \sqrt{p_3/K_{\mathrm{VII}}}$$

Table 1 shows that the minimum value of K_{VII} (for the temperature range under consideration) is 3.55×10^{10} (corresponding to a temperature of 1500°K). As $p_3 < 1$, we may write:

$$p_5 < \frac{10^{-5}}{\sqrt{3.55}} = 5.31 \times 10^{-6}$$

It follows that making the calculations without taking into account p_5, that is, using only equations (1) . . . (6) (8) and (9), values are obtained for $p_1 \ldots p_4$, $p_6 \ldots p_9$ that satisfy equations (1) . . . (6) where p_5 does not exist. Starting then from p_3 thus found, calculating *later on* p_5 in equation (7), and replacing it in equation (8), the error introduced will be smaller than $5.31 \times 10^{-4}\%$ (as related to 1).

On the other hand, it follows that:

$$\Sigma m_{i(\mathrm{Cl})} p_i + \Sigma m_{i(\mathrm{H})} p_i \geqslant 1 \text{ or}$$
$$\Sigma m_{i(\mathrm{Cl})} p_i \geqslant 1 - \Sigma m_{i(\mathrm{H})} p_i$$

By combining the latter relationship with the equation (9) we obtain:

$$\Sigma m_{i(\mathrm{Cl})} p_i \geqslant \frac{1}{1 + \frac{1}{A_n}}$$

It follows that by calculating *later on* p_5 and replacing its value in equation (9), the increase in $\sum m_{i(\mathrm{Cl})} p_i$ will be less than 5.31×10^{-6} and therefore the relative error introduced will be smaller than $5.31 (1 + 1/A_n) \times 10^{-4}\%$. Of course, this error will be the smaller the greater is A_n. It will be seen that the minimum value chosen for A_n in our calculations was 0.01508. Therefore, the maximum relative error introduced in calculations by overlooking p_3 is anyhow smaller than 0.0347 % related to $\sum m_{i(\mathrm{Cl})} p_i$ and, implicitly, to A_n.

When solving the equations (1) . . . (6) (8) and (9) we had to admit the obtaining of values that satisfied equations (8) and (9) with errors up to $\pm 1\%$ (related to 1 and A_n respectively).

One may conclude that the omitting of p_5 did not alter the precision of our calculations and that – in general – the thermodynamic equilibrium may be calculated up to 1500°K without taking into account SiCl, if gases entering with a partial pressure smaller than 0.00001 are overlooked.

Based on the above given argument, we took the liberty of operating with a system of 8 equations containing eight unknowns (equations (1) . . . (6) (8) and (9)).

We may identically show that the precision in calculating the equilibrium is not practically influenced by eliminating free (Cl_2) from the components of the system.

Indeed, for the reaction :

$$\mathrm{Si} + 2\mathrm{Cl}_2 = \mathrm{SiCl}_4$$

a minimum equilibrium constant is indicated (6) (at $T = 1500°\mathrm{K}$) : $K \approx 10^{14}$. It follows that :

$$p_{\mathrm{Cl}_2} < 10^{-7}$$

The conclusion is : partial pressure of Cl_2 may be totally overlooked when calculating the equilibrium in the system under consideration at least up to 1500°K.

As regards the values of A_n (including the initial partial pressures) they were chosen according to different situations appearing during the experimental synthesis of $HSiCl_3$ (from Si + HCl and H_2 eventually) and decomposition of $HSiCl_3$ and $SiCl_4$ respectively by reduction with H_2 or thermal disproportionation. Table 2 shows $p^0_{\mathrm{H}_2}/p^0_{\mathrm{HCl}}$ ratios in synthesis and $p^0_{\mathrm{H}_2}/p^0_{\mathrm{HSiCl}_3}$, and $p^0_{\mathrm{H}_2}/p^0_{\mathrm{SiCl}_4}$ respectively, at decomposition, as well as the corresponding values of A_n.

It is easy to foresee that an identical value of A_n, and therefore *an identical equilibrium composition may be reached starting from various initial partial pressures* this being also illustrated by A_{10}. These facts allowed us to carry out the subsequent calculations, where initial conditions of synthesis and decomposition respectively, different from those inserted in table 2, were deduced from the 17 values of A_n used in calculating the equilibrium states. These supplementary initial conditions were of use for increasing the number of representative data.

Table 2

Initial partial pressures, their ratios and the deduced values of A_n

$p_1^0 = p_{SiCl_4}^0$	$p_2^0 = p_{HSiCl_3}^0$	$p_8^0 = p_{HCl}^0$	$p_9^0 = p_{H_2}^0$	p_9^0/p_1^0	p_9^0/p_2^0	p_9^0/p_8^0	A_n	
1	0	0	0	0	0/0	0/0	∞	—
0	1	0	0	0/0	0	0/0	3	A_{17}
0	0	1	0	0/0	0/0	0	1	A_{15}
0	0	0.92	0.08	∞	∞	0.0871	0.8519	A_{14}
0	0	0.80	0.20	∞	∞	0.2500	0.6667	A_{12}
0	0	0.50	0.50	∞	∞	1.0000	0.3333	A_{10}
0.4	0	0	0.60	1.5	∞	∞	1.3333	A_{16}
0.2	0	0	0.80	4.0	∞	∞	0.5000	A_{11}
0.1	0	0	0.90	9.0	∞	∞	0.2222	A_9
0.04	0	0	0.96	24	∞	∞	0.08333	A_7
0.02	0	0	0.98	49	∞	∞	0.04082	A_4
0.01	0	0	0.99	99	∞	∞	0.02020	A_2
0	0.40	0	0.60	∞	1.5	∞	0.7500	A_{13}
0	0.20	0	0.80	∞	4.0	∞	0.3333	A_{10}
0	0.10	0	0.90	∞	9.0	∞	0.1579	A_8
0	0.04	0	0.96	∞	24	∞	0.06122	A_5
0	0.02	0	0.98	∞	49	∞	0.03030	A_3
0	0.01	0	0.99	∞	99	∞	0.01508	A_1
0.02	0.02	0	0.96	48	48	∞	0.07216	A_6

2. In fact, the problem was to solve systems of eight equations each containing 17 values of A_n, for 12 temperatures, that is a total of 204 systems having each 8 nonlinear equations. In solving these equations, we collaborated with IFA (Institute for Atomic Physics) mathematicians who used the CIFA-4 type electronic computer. The computer searched for the optimum solution by trials starting from the values proposed for 2 unknowns. The condition was that the values $p_1 \dots p_4$, $p_6 \dots p_9$ deduced from equations (1) . . . (6) should satisfy the other two equations — (8) and (9) — with relative errors smaller than 1‰, related to 1 and A_n respectively. Following the results obtained by the computer, we concluded that the values thus obtained were exact values with a precision of 4 decimals at least. That is why tables 3a . . . 3l, referring to the equilibrium states, show values for partial pressures having only this precision, although the computer could carry out calculations with a precision of 9 decimals. Anyhow we considered practically useless to give all decimals.

Studying tables 3 we saw that none of the compounds under consideration for our thermodynamic study can be overlooked within the range of temperature chosen and for all the ratios between the initial partial pressures. Therefore it was quite justified to introduce them into calculations.

The data obtained may be variously interpreted. However, from a practical point of view, we considered it useful to carry out additional calculations, reflecting certain aspects connected with the synthesis and decomposition of trichlorosilane and silicon tetrachloride.

Table 3a

Partial pressures at equilibrium as a function of Cl/H ratio in the initial mixture at $T = 400°K$

Cl/H	p_{SiCl_4}	p_{HSiCl_3}	p_{SiCl_2}	$p_{H_2SiCl_2}$	p_{H_3SiCl}	p_{SiH_4}	p_{HCl}	p_{H_2}
A_1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0594	0.9354	0.0000	0.0104
A_2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0791	0.9107	0.0000	0.0102
A_3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1171	0.8720	0.0000	0.0100
A_4	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1546	0.8263	0.0000	0.0097
A_5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2302	0.7620	0.0000	0.0094
A_6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2685	0.7225	0.0000	0.0091
A_7	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.3065	0.6864	0.0000	0.0089
A_8	0.0000	0.0006	0.0000	0.0001	0.5410	0.4512	0.0000	0.0072
A_9	0.0002	0.0035	0.0000	0.0002	0.7161	0.2789	0.0000	0.0057
A_{10}	0.0069	0.0430	0.0000	0.0006	0.8447	0.1014	0.0000	0.0034
A_{11}	0.0395	0.1344	0.0000	0.0010	0.7810	0.0510	0.0000	0.0024
A_{12}	0.0769	0.2005	0.0000	0.0012	0.6825	0.0341	0.0000	0.0020
A_{13}	0.0949	0.2256	0.0000	0.0012	0.6382	0.0291	0.0000	0.0018
A_{14}	0.1172	0.2539	0.0000	0.0012	0.5963	0.0248	0.0000	0.0017
A_{15}	0.1480	0.2865	0.0000	0.0013	0.5371	0.0199	0.0000	0.0015
A_{16}	0.2086	0.3379	0.0000	0.0012	0.4439	0.0138	0.0000	0.0013
A_{17}	0.4015	0.3994	0.0000	0.0009	0.1979	0.0038	0.0000	0.0007

Table 3b

Partial pressures at equilibrium as a function of Cl/H ratio in the initial mixture at $T = 500°K$

Cl/H	p_{SiCl_4}	p_{HSiCl_3}	p_{SiCl_2}	$p_{H_2SiCl_2}$	p_{H_3SiCl}	p_{SiH_4}	p_{HCl}	p_{H_2}
A_1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0572	0.8738	0.0000	0.0639
A_2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0765	0.8548	0.0000	0.0632
A_3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1140	0.8235	0.0000	0.0620
A_4	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1530	0.7925	0.0000	0.0609
A_5	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.2234	0.7166	0.0000	0.0579
A_6	0.0000	0.0001	0.0000	0.0001	0.2609	0.6810	0.0000	0.0564
A_7	0.0000	0.0002	0.0000	0.0001	0.2982	0.6462	0.0000	0.0550
A_8	0.0001	0.0020	0.0000	0.0004	0.5260	0.4271	0.0000	0.0447
A_9	0.0010	0.0103	0.0000	0.0009	0.6769	0.2744	0.0000	0.0358
A_{10}	0.0124	0.0565	0.0000	0.0023	0.7631	0.1402	0.0000	0.0256
A_{11}	0.0482	0.1362	0.0000	0.0035	0.7116	0.0813	0.0000	0.0195
A_{12}	0.0873	0.1954	0.0000	0.0040	0.6406	0.0579	0.0000	0.0165
A_{13}	0.1072	0.2194	0.0000	0.0041	0.6007	0.0497	0.0000	0.0152
A_{14}	0.1302	0.2447	0.0000	0.0042	0.5654	0.0429	0.0000	0.0142
A_{15}	0.1600	0.2714	0.0000	0.0042	0.5107	0.0350	0.0000	0.0128
A_{16}	0.2240	0.3175	0.0000	0.0041	0.4172	0.0239	0.0000	0.0106
A_{17}	0.4192	0.3732	0.0000	0.0030	0.1934	0.0070	0.0000	0.0057

Table 3c

Partial pressures at equilibrium as a function of Cl/H ratio in the initial mixture at $T = 600°K$

Cl/H	p_{SiCl_4}	p_{HSiCl_3}	p_{SiCl_2}	$p_{H_2SiCl_2}$	p_{H_3SiCl}	p_{SiH_4}	p_{HCl}	p_{H_2}
A_1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0527	0.7182	0.0000	0.2325
A_2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0699	0.6983	0.0000	0.2293
A_3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1044	0.6716	0.0000	0.2248
A_4	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1394	0.6405	0.0000	0.2196
A_5	0.0000	0.0001	0.0000	0.0001	0.2060	0.5844	0.0000	0.2097
A_6	0.0000	0.0002	0.0000	0.0002	0.2407	0.5540	0.0000	0.2042
A_7	0.0000	0.0003	0.0000	0.0002	0.2755	0.5247	0.0000	0.1987
A_8	0.0002	0.0037	0.0000	0.0011	0.4879	0.3456	0.0001	0.1613
A_9	0.0018	0.0169	0.0000	0.0026	0.6172	0.2301	0.0001	0.1316
A_{10}	0.0138	0.0676	0.0000	0.0055	0.6796	0.1328	0.0001	0.1000
A_{11}	0.0461	0.1479	0.0000	0.0079	0.6382	0.0817	0.0001	0.0784
A_{12}	0.0815	0.2019	0.0000	0.0089	0.5750	0.0588	0.0001	0.0665
A_{13}	0.0993	0.2340	0.0000	0.0092	0.5445	0.0512	0.0001	0.0621
A_{14}	0.1198	0.2594	0.0000	0.0094	0.5089	0.0439	0.0001	0.0575
A_{15}	0.1483	0.2896	0.0000	0.0094	0.4623	0.0360	0.0001	0.0521
A_{16}	0.2053	0.3359	0.0000	0.0092	0.3763	0.0245	0.0001	0.0430
A_{17}	0.4009	0.4017	0.0000	0.0067	0.1689	0.0067	0.0001	0.0225

Table 3d

Partial pressures at equilibrium as a function of Cl/H ratio in the initial mixture at $T = 700°K$

Cl/H	p_{SiCl_4}	p_{HSiCl_3}	p_{SiCl_2}	$p_{H_2SiCl_2}$	p_{H_3SiCl}	p_{SiH_4}	p_{HCl}	p_{H_2}
A_1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0446	0.4524	0.0000	0.5039
A_2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0590	0.4395	0.0000	0.4967
A_3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0894	0.4280	0.0001	0.4901
A_4	0.0000	0.0001	0.0000	0.0001	0.1191	0.4075	0.0001	0.4782
A_5	0.0000	0.0002	0.0000	0.0003	0.1766	0.3677	0.0002	0.4543
A_6	0.0000	0.0002	0.0000	0.0003	0.1768	0.3674	0.0002	0.4541
A_7	0.0000	0.0007	0.0000	0.0006	0.2415	0.3320	0.0002	0.4317
A_8	0.0006	0.0080	0.0000	0.0027	0.4126	0.2184	0.0005	0.3501
A_9	0.0034	0.0286	0.0000	0.0057	0.5106	0.1590	0.0007	0.2988
A_{10}	0.0162	0.0823	0.0000	0.0099	0.5455	0.1034	0.0009	0.2410
A_{11}	0.0449	0.1593	0.0000	0.0134	0.5164	0.0685	0.0010	0.1961
A_{12}	0.0764	0.2201	0.0000	0.0151	0.4700	0.0506	0.0011	0.1685
A_{13}	0.0919	0.2446	0.0000	0.0154	0.4455	0.0443	0.0011	0.1577
A_{14}	0.1101	0.2704	0.0000	0.0158	0.4196	0.0385	0.0011	0.1470
A_{15}	0.1379	0.3049	0.0000	0.0160	0.3834	0.0317	0.0011	0.1333
A_{16}	0.1910	0.3543	0.0000	0.0156	0.3138	0.0218	0.0011	0.1105
A_{17}	0.3758	0.4178	0.0000	0.0110	0.1328	0.0055	0.0009	0.0556

Table 3e

Partial pressures at equilibrium as a function of Cl/H ratio in the initial mixture at $T = 800°K$

Cl/H	$SiCl_4$	p_{HSiCl_3}	p_{SiCl_2}	$p_{H_2SiCl_2}$	p_{H_3SiCl}	p_{SiH_4}	p_{HCl}	p_{H_2}
A_1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0368	0.2123	0.0003	0.7501
A_2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0489	0.2071	0.0003	0.7409
A_3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0742	0.1989	0.0005	0.7260
A_4	0.0000	0.0002	0.0000	0.0003	0.1002	0.1909	0.0007	0.7112
A_5	0.0000	0.0007	0.0000	0.0008	0.1485	0.1724	0.0011	0.6760
A_6	0.0000	0.0013	0.0000	0.0011	0.1732	0.1642	0.0014	0.6597
A_7	0.0001	0.0022	0.0000	0.0015	0.1977	0.1552	0.0016	0.6412
A_8	0.0020	0.0185	0.0000	0.0056	0.3216	0.1101	0.0031	0.5401
A_9	0.0069	0.0409	0.0000	0.0093	0.3669	0.0869	0.0040	0.4798
A_{10}	0.0212	0.0952	0.0000	0.0141	0.3879	0.0643	0.0049	0.4127
A_{11}	0.0489	0.1637	0.0000	0.0180	0.3701	0.0457	0.0055	0.3479
A_{12}	0.0783	0.2180	0.0000	0.0200	0.3413	0.0351	0.0058	0.3048
A_{13}	0.0939	0.2419	0.0000	0.0205	0.3242	0.0308	0.0059	0.2857
A_{14}	0.1110	0.2647	0.0000	0.0208	0.3043	0.0268	0.0059	0.2664
A_{15}	0.1358	0.2935	0.0000	0.0209	0.2771	0.0221	0.0059	0.2420
A_{16}	0.1878	0.3421	0.0000	0.0205	0.2294	0.0154	0.0059	0.2021
A_{17}	0.3746	0.4069	0.0000	0.0146	0.0970	0.0039	0.0050	0.1015

Table 3f

Partial pressures at equilibrium as a function of Cl/H ratio in the initial mixture at $T = 900°K$

Cl/H	p_{SiCl_4}	p_{HSiCl_3}	p_{SiCl_2}	$p_{H_2SiCl_2}$	p_{H_3SiCl}	p_{SiH_4}	p_{HCl}	p_{H_2}
A_1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0305	0.0878	0.0012	0.8801
A_2	0.0000	0.0001	0.0000	0.0002	0.0421	0.0854	0.0017	0.8680
A_3	0.0000	0.0003	0.0000	0.0006	0.0629	0.0825	0.0026	0.8536
A_4	0.0000	0.0008	0.0000	0.0011	0.0836	0.0793	0.0035	0.8368
A_5	0.0002	0.0027	0.0000	0.0023	0.1195	0.0728	0.0053	0.8017
A_6	0.0003	0.0044	0.0000	0.0032	0.1360	0.0690	0.0062	0.7804
A_7	0.0006	0.0068	0.0000	0.0042	0.1530	0.0664	0.0071	0.7654
A_8	0.0048	0.0305	0.0001	0.0104	0.2116	0.0512	0.0111	0.6720
A_9	0.0115	0.0566	0.0001	0.0150	0.2356	0.0241	0.0133	0.6238
A_{10}	0.0273	0.1022	0.0001	0.0205	0.2441	0.0346	0.0156	0.5527
A_{11}	0.0542	0.1596	0.0002	0.0252	0.2357	0.0263	0.0173	0.4815
A_{12}	0.0830	0.2067	0.0002	0.0276	0.2181	0.0205	0.0181	0.4259
A_{13}	0.0974	0.2265	0.0003	0.0282	0.2085	0.0184	0.0183	0.4025
A_{14}	0.1143	0.2468	0.0003	0.0286	0.1959	0.0160	0.0184	0.3760
A_{15}	0.1395	0.2749	0.0003	0.0290	0.1815	0.0135	0.0186	0.3456
A_{16}	0.1904	0.3168	0.0004	0.0282	0.1492	0.0094	0.0183	0.2880
A_{17}	0.3790	0.3780	0.0005	0.0202	0.0640	0.0024	0.0155	0.1460

Table 3g

Partial pressures at equilibrium as a function of Cl/H ratio in the initial mixture at $T = 1000°$ K

Cl/H	p_{SiCl_4}	p_{HSiCl_3}	p_{SiCl_2}	$p_{H_2SiCl_2}$	p_{H_3SiCl}	p_{SiH_4}	p_{HCl}	p_{H_2}
A_1	0.0000	0.0001	0.0000	0.0002	0.0259	0.0371	0.0046	0.9321
A_2	0.0000	0.0003	0.0000	0.0004	0.0348	0.0371	0.0062	0.9310
A_3	0.0001	0.0010	0.0000	0.0010	0.0502	0.0354	0.0092	0.9100
A_4	0.0002	0.0023	0.0001	0.0016	0.0631	0.0330	0.0120	0.8790
A_5	0.0006	0.0062	0.0001	0.0031	0.0847	0.0309	0.0165	0.8508
A_6	0.0011	0.0093	0.0002	0.0040	0.0951	0.0302	0.0188	0.8406
A_7	0.0016	0.0123	0.0002	0.0048	0.1029	0.0296	0.0205	0.8322
A_8	0.0079	0.0385	0.0005	0.0097	0.1329	0.0245	0.0291	0.7573
A_9	0.0158	0.0627	0.0007	0.0129	0.1439	0.0217	0.0336	0.7116
A_{10}	0.0324	0.1020	0.0009	0.0167	0.1473	0.0176	0.0381	0.6412
A_{11}	0.0602	0.1532	0.0013	0.0203	0.1446	0.0140	0.0420	0.5712
A_{12}	0.0898	0.1944	0.0016	0.0219	0.1331	0.0109	0.0437	0.5056
A_{13}	0.1022	0.2090	0.0017	0.0223	0.1277	0.0099	0.0440	0.4812
A_{14}	0.1199	0.2278	0.0018	0.0226	0.1202	0.0087	0.0443	0.4502
A_{15}	0.1438	0.2516	0.0020	0.0230	0.1126	0.0075	0.0447	0.4182
A_{16}	0.1960	0.2907	0.0023	0.0225	0.0934	0.0053	0.0442	0.3506
A_{17}	0.3828	0.3420	0.0032	0.0159	0.0399	0.0014	0.0372	0.1778

Table 3h

Partial pressures at equilibrium as a function of Cl/H ratio in the initial mixture at $T = 1100°$ K

Cl/H	p_{SiCl_4}	p_{HSiCl_3}	p_{SiCl_2}	$p_{H_2SiCl_2}$	p_{H_3SiCl}	p_{SiH_4}	p_{HCl}	p_{H_2}
A_1	0.0000	0.0002	0.0001	0.0004	0.0184	0.0171	0.0110	0.9532
A_2	0.0000	0.0001	0.0001	0.0006	0.0236	0.0166	0.0143	0.9392
A_3	0.0001	0.0015	0.0003	0.0012	0.0331	0.0160	0.0203	0.9215
A_4	0.0003	0.0032	0.0004	0.0020	0.0411	0.0154	0.0259	0.9026
A_5	0.0011	0.0079	0.0008	0.0035	0.0543	0.0148	0.0348	0.8869
A_6	0.0016	0.0107	0.0010	0.0043	0.0587	0.0143	0.0383	0.8708
A_7	0.0024	0.0143	0.0012	0.0051	0.0633	0.0139	0.0419	0.8579
A_8	0.0095	0.0388	0.0024	0.0095	0.0793	0.0118	0.0569	0.7917
A_9	0.0177	0.0601	0.0033	0.0122	0.0849	0.0105	0.0646	0.7470
A_{10}	0.0342	0.0942	0.0046	0.0155	0.0875	0.0088	0.0728	0.6829
A_{11}	0.0616	0.1379	0.0061	0.0185	0.0847	0.0069	0.0794	0.6055
A_{12}	0.0889	0.1714	0.0073	0.0198	0.0780	0.0055	0.0822	0.5393
A_{13}	0.1036	0.1882	0.0079	0.0204	0.0760	0.0050	0.0836	0.5167
A_{14}	0.1208	0.2042	0.0086	0.0206	0.0714	0.0044	0.0840	0.4832
A_{15}	0.1433	0.2228	0.0093	0.0207	0.0660	0.0037	0.0842	0.4457
A_{16}	0.1938	0.2575	0.0108	0.0205	0.0557	0.0027	0.0836	0.3783
A_{17}	0.3768	0.3014	0.0151	0.0144	0.0236	0.0007	0.0702	0.1912

Table 3i

Partial pressures at equilibrium as a function of Cl/H ratio in the initial mixture at T = 1200°K

Cl/H	p_{SiCl_4}	p_{HSiCl_3}	p_{SiCl_2}	$p_{H_2SiCl_2}$	p_{H_3SiCl}	p_{SiH_4}	p_{HCl}	p_{H_2}
A_1	0.0000	0.0002	0.0002	0.0003	0.0105	0.0089	0.0181	0.9563
A_2	0.0000	0.0004	0.0004	0.0005	0.0136	0.0088	0.0236	0.9500
A_3	0.0000	0.0012	0.0008	0.0009	0.0193	0.0086	0.0338	0.9398
A_4	0.0002	0.0025	0.0014	0.0016	0.0239	0.0082	0.0429	0.9190
A_5	0.0008	0.0061	0.0026	0.0028	0.0311	0.0078	0.0574	0.8956
A_6	0.0013	0.0085	0.0033	0.0035	0.0340	0.0075	0.0638	0.8799
A_7	0.0019	0.0111	0.0039	0.0041	0.0362	0.0073	0.0691	0.8637
A_8	0.0080	0.0314	0.0082	0.0079	0.0462	0.0062	0.0953	0.7984
A_9	0.0152	0.0492	0.0113	0.0102	0.0493	0.0055	0.1083	0.7301
A_{10}	0.0301	0.0784	0.0159	0.0130	0.0509	0.0045	0.1227	0.6831
A_{11}	0.0551	0.1159	0.0215	0.0156	0.0491	0.0035	0.1341	0.6033
A_{12}	0.0809	0.1464	0.0260	0.0169	0.0458	0.0028	0.1397	0.5402
A_{13}	0.0939	0.1599	0.0280	0.0174	0.0443	0.0026	0.1416	0.5156
A_{14}	0.1088	0.1726	0.0302	0.0175	0.0415	0.0020	0.1420	0.4813
A_{15}	0.1316	0.1908	0.0332	0.0176	0.0383	0.0019	0.1427	0.4420
A_{16}	0.1783	0.2192	0.0386	0.0172	0.0316	0.0013	0.1409	0.3702
A_{17}	0.3522	0.2596	0.0543	0.0122	0.0135	0.0003	0.1187	0.1870

Table 3j

Partial pressures at equilibrium as a function of Cl/H ratio in the initial mixture at T=1300°K

Cl/H	p_{SiCl_4}	p_{HSiCl_3}	p_{SiCl_2}	$p_{H_2SiCl_2}$	p_{H_3SiCl}	p_{SiH_4}	p_{HCl}	p_{H_2}
A_1	0.0000	0.0001	0.0005	0.0002	0.0056	0.0052	0.0227	0.9667
A_2	0.0000	0.0002	0.0009	0.0003	0.0073	0.0051	0.0298	0.9557
A_3	0.0000	0.0006	0.0018	0.0006	0.0102	0.0049	0.0425	0.9393
A_4	0.0001	0.0013	0.0030	0.0010	0.0129	0.0047	0.0546	0.9220
A_5	0.0004	0.0034	0.0057	0.0018	0.0170	0.0044	0.0744	0.8925
A_6	0.0007	0.0048	0.0072	0.0023	0.0186	0.0043	0.0828	0.8792
A_7	0.0010	0.0066	0.0089	0.0028	0.0203	0.0041	0.0917	0.8652
A_8	0.0050	0.0206	0.0198	0.0056	0.0263	0.0034	0.1303	0.7894
A_9	0.0102	0.0339	0.0282	0.0075	0.0284	0.0030	0.1504	0.7382
A_{10}	0.0217	0.0566	0.0410	0.0099	0.0294	0.0025	0.1725	0.6671
A_{11}	0.0415	0.0862	0.0568	0.0120	0.0283	0.0019	0.1899	0.5841
A_{12}	0.0626	0.1105	0.0697	0.0130	0.0263	0.0015	0.1983	0.5189
A_{13}	0.0731	0.1207	0.0753	0.0133	0.0251	0.0013	0.2005	0.4909
A_{14}	0.0858	0.1319	0.0817	0.0135	0.0238	0.0012	0.2021	0.4600
A_{15}	0.1043	0.1459	0.0900	0.0137	0.0218	0.0010	0.2029	0.4207
A_{16}	0.1433	0.1690	0.1055	0.0133	0.0179	0.0007	0.2004	0.3501
A_{17}	0.2899	0.2001	0.1500	0.0092	0.0073	0.0002	0.1668	0.1706

Table 3k

Partial pressures at equilibrium as a function of Cl/H ratio in the initial mixture at $T = 1400°$ K

Cl/H	p_{SiCl_4}	p_{HSiCl_3}	p_{SiCl_2}	$p_{H_2SiCl_2}$	p_{H_3SiCl}	p_{SiH_4}	p_{HCl}	p_{H_2}
A_1	0.0000	0.0000	0.0007	0.0001	0.0029	0.0032	0.0255	0.9678
A_2	0.0000	0.0001	0.0012	0.0002	0.0037	0.0031	0.0332	0.9581
A_3	0.0000	0.0002	0.0026	0.0003	0.0053	0.0030	0.0479	0.9411
A_4	0.0000	0.0004	0.0044	0.0005	0.0068	0.0029	0.0620	0.9271
A_5	0.0001	0.0011	0.0085	0.0010	0.0089	0.0027	0.0850	0.8930
A_6	0.0002	0.0017	0.0111	0.0013	0.0099	0.0026	0.0963	0.8766
A_7	0.0003	0.0023	0.0139	0.0016	0.0108	0.0025	0.1068	0.8623
A_8	0.0016	0.0085	0.0343	0.0035	0.0146	0.0021	0.1592	0.7763
A_9	0.0037	0.0152	0.0520	0.0048	0.0159	0.0018	0.1885	0.7174
A_{10}	0.0088	0.0275	0.0804	0.0066	0.0165	0.0014	0.2204	0.6348
A_{11}	0.0188	0.0451	0.1174	0.0083	0.0159	0.0010	0.2473	0.5462
A_{12}	0.0203	0.0601	0.1489	0.0092	0.0146	0.0008	0.2599	0.4762
A_{13}	0.0361	0.0665	0.1627	0.0094	0.0138	0.0007	0.2631	0.4469
A_{14}	0.0433	0.0735	0.1783	0.0096	0.0130	0.0006	0.2657	0.4159
A_{15}	0.0538	0.0823	0.1987	0.0097	0.0118	0.0005	0.2668	0.3763
A_{16}	0.0768	0.0971	0.2374	0.0095	0.0095	0.0003	0.2635	0.3072
A_{17}	0.1640	0.1171	0.3469	0.0064	0.0037	0.0001	0.2175	0.1432

Table 3l

Partial pressures at equilibrium as a function of Cl/H ratio in the initial mixture at $T = 1500°$ K

Cl/H	p_{SiCl_4}	p_{HSiCl_3}	p_{SiCl_2}	$p_{H_2SiCl_2}$	p_{H_3SiCl}	p_{SiH_4}	p_{HCl}	p_{H_2}
A_1	0.0000	0.0000	0.0007	0.0000	0.0016	0.0021	0.0265	0.9689
A_2	0.0000	0.0000	0.0013	0.0001	0.0021	0.0021	0.0346	0.9587
A_3	0.0000	0.0001	0.0027	0.0002	0.0029	0.0019	0.0501	0.9426
A_4	0.0000	0.0002	0.0046	0.0003	0.0038	0.0019	0.0646	0.9248
A_5	0.0000	0.0006	0.0092	0.0006	0.0050	0.0018	0.0897	0.8908
A_6	0.0001	0.0009	0.0122	0.0007	0.0056	0.0017	0.1023	0.8780
A_7	0.0001	0.0013	0.0151	0.0009	0.0061	0.0017	0.1129	0.8638
A_8	0.0007	0.0049	0.0386	0.0020	0.0083	0.0013	0.1707	0.7718
A_9	0.0016	0.0092	0.0600	0.0029	0.0091	0.0011	0.0043	0.7121
A_{10}	0.0040	0.0172	0.0953	0.0040	0.0095	0.0009	0.2417	0.6274
A_{11}	0.0090	0.0202	0.1431	0.0051	0.0091	0.0006	0.2727	0.5317
A_{12}	0.0150	0.0397	0.1846	0.0057	0.0083	0.0005	0.2879	0.4598
A_{13}	0.0181	0.0443	0.2030	0.0058	0.0079	0.0004	0.2920	0.4299
A_{14}	0.0220	0.0490	0.2235	0.0059	0.0073	0.0004	0.2937	0.3951
A_{15}	0.0228	0.0559	0.2520	0.0060	0.0066	0.0003	0.2964	0.3569
A_{16}	0.0407	0.0662	0.3043	0.0058	0.0052	0.0002	0.2910	0.2848
A_{17}	0.0911	0.0812	0.4553	0.0039	0.0019	0.0000	0.2386	0.1280

3. *Interpretations regarding the synthesis of trichlorosilane.* Although at thermodynamic equilibrium state all H_nSiCl_{4-n} compounds should exist, the liquid product, practically obtained by condensing the gases during the synthesis of trichlorosilane, contains especially $HSiCl_3$ and $SiCl_4$. This may be due either to the much lower boiling points of the other compounds or to kinetic factors (or probably to both of them).

That is why we tried to interpret the data in tables 3a . . . 3l taking into account the practical reasons and considering them to be of considerable importance for establishing the reaction temperatures and the ratios $p^0_{H_2}/p^0_{HCl}$ when the percentage of $HSiCl_3$ reaches a maximum in the $HSiCl_3 + SiCl_4$ mixture as well as in all the reaction products.

Table 4

$HSiCl_3$ content (% mole) as related to $HSiCl_3$ + $SiCl_4$ as a function of temperature and A_n respectively $p^0_{H_2}/p^0_{HCl}$ ratios

A_n	$p^0_{H_2}/p^0_{HCl}$	Temperature °K							
		400	500	600	700	800	900	1000	1100
A_5 0.06122	7.7	100*)	100	100	100	100	93.1	91.2	87.8
A_6 0.07216	6.4	100*)	100	100	100	100	93.6	89.4	87.0
A_7 0.08333	5.5	100*)	100	100	100	95.7	91.9	88.5	85.6
A_8 0.1579	2.7	100	95.2	94.9	93.0	90.2	86.4	83.0	80.3
A_9 0.2222	1.8	94.6	91.2	90.4	89.4	85.6	83.1	79.9	77.3
A_{10} 0.3333	1.0	86.2	82.0	83.1	83.6	81.8	78.9	75.9	73.4
A_{11} 0.5000	0.5	77.3	73.9	76.2	78.0	77.0	74.5	71.8	69.1
A_{12} 0.6667	0.25	72.3	69.1	71.2	74.2	73.6	71.3	68.4	65.8
A_{13} 0.7500	0.17	70.4	67.2	70.2	72.7	72.0	69.9	67.2	64.5
A_{14} 0.8519	0.086	68.4	65.3	68.4	61.2	70.5	68.3	65.5	62.8
A_{15} 1.0000	0.0	65.9	62.9	66.1	68.9	68.4	66.3	63.6	60.9

*) Values were calculated, taking into account the respective partial pressures expressed by figures with more than 4 decimals.

Therefore we wrote table 4 giving molar percentages of $HSiCl_3$ as a function of temperature and the ratio $p^0_{H_2}/p^0_{HCl}$, calculated by the formula:

$$\%HSiCl_3 = \frac{p_{HSiCl_3}}{p_{HSiCl_3} + p_{SiCl_4}} \times 100$$

Table 4 shows that in order to obtain the respective data, values of A_n were used not corresponding to the initial mixtures of HCl and H_2 given in table 2. In calculating the initial partial pressures for given A_n, the following system of equations was used :

$$p^0_{HCl} + p^0_{H_2} = 1$$

$$\frac{p^0_{HCl}}{p^0_{HCl} + 2p^0_{H_2}} = A_n$$

For practical purposes $A_5 \ldots A_{15}$ values were chosen.

Table 4 shows that the content of $HSiCl_3$ in the mixture $HSiCl_3 + SiCl_4$ increases — at the same temperature — with the increase in the initial partial pressure of hydrogen. We also noted that the maximum percentage of $HSiCl_3$ (100 % mole) was shifted towards higher values of $p^0_{H_2}/p^0_{HCl}$ ratio with the increase in temperature. For a given $p^0_{H_2}/p^0_{HCl}$ ratio, the $HSiCl_3$ content varies as a function of temperature, passing through a maximum. For a $p^0_{H_2}/p^0_{HCl}$ ratio of 0 . . . 1, these maxima correspond to a temperature of 700°K.

On the other hand, tables 3a . . . 3l show that at the same temperature the partial pressure of $HSiCl_3$ grows directly proportional to A_n and inversely proportional to $p^0_{H_2}/p^0_{HCl}$. One may clearly see that p_{HSiCl_3} decreases rapidly at values of $A_n < 0.3333$ $(= A_{10})$ corresponding to $p^0_{H_2}/p^0_{HCl} > 1$.

On the basis of the above arguments we may conclude that from a thermodynamic point of view it seems better to carry out the synthesis of trichlorosilane at 700°K, using HCl without adding H_2.

4. *Interpretations regarding the decomposition of $HSiCl_3$ and $SiCl_4$, respectively.* We considered the yield (η) of decomposition to be one of the most important aspects from the point of view of Si production from the above mentioned compounds. The yield is expressed by the relationship :

$$\%\eta = \frac{\text{Si separated in gaseous phase}}{\text{Si introduced as } HSiCl_3 \text{ and } SiCl_4 \text{ resp.}} \times 100$$

This yield was calculated using the following argument :

Moles of Si separated in gaseous phase = moles of Si introduced (as $HSiCl_3$ and $SiCl_4$ respectively) minus moles of Si remained in gaseous phase.

The relationship for the yield thus becomes :

$$\%\eta = \frac{\sum m_{i(Si)} n^0_i - \sum m_{i(Si)} n_i}{\sum m_{i(Si)} n^0_i} \times 100$$

(Notations being the same as in section 1, $m_{i(Si)}$ represents the number of Si atoms in type i molecule.)

As $m_{i(\mathrm{Si})} = 0$ or 1 (the molecules of the compounds considered contain 0 or 1 atom of Si) we obtain :

$$\%\eta = \frac{N^0 \Sigma p^0_{(\mathrm{Si})} - N \Sigma p_{(\mathrm{Si})}}{N^0 \Sigma p^0_{(\mathrm{Si})}} \times 100 \text{ or,}$$

$$\%\eta = \left[1 - \frac{N}{N^0} \cdot \frac{\Sigma p_{(\mathrm{Si})}}{\Sigma p^0_{(\mathrm{Si})}} \right] \times 100$$

where, $\Sigma p_{(\mathrm{Si})}$, respectively $\Sigma p^0_{(\mathrm{Si})}$, represents the sum of partial pressures of the compounds containing Si, at equilibrium and initially.

The N/N^0 ratio may be calculated from the balance of the atoms of Cl or of H, that is :

$$\Sigma m_{i(\mathrm{Cl})} n_i^0 = \Sigma m_{i(\mathrm{Cl})} n_i \quad \text{respectively,}$$

$$\Sigma m_{i(\mathrm{H})} n_i^0 = \Sigma m_{i(\mathrm{H})} n_i$$

that may be written as well :

$$N^0 \Sigma m_{i(\mathrm{Cl})} p_i^0 = N \Sigma m_{i(\mathrm{Cl})} p_i$$

respectively $$N^0 \Sigma m_{i(\mathrm{H})} p_i^0 = N \Sigma m_{i(\mathrm{H})} p_i$$

and $$\frac{N}{N^0} = \frac{\Sigma m_{i(\mathrm{Cl})} p_i^0}{\Sigma m_{i(\mathrm{Cl})} p_i} \text{ or } \frac{N}{N^0} = \frac{\Sigma m_{i(\mathrm{H})} p_i^0}{\Sigma m_{i(\mathrm{H})} p_i}$$

The two ways used to calculate the N/N^0 ratio should theoretically give the same result. It was shown, however, that in calculating the A_n ratio (see equation (9) section 1) some errors are included, these leading to :

$$\frac{\Sigma m_{i(\mathrm{Cl})} p_i^0}{\Sigma m_{i(\mathrm{H})} p_i^0} \neq \frac{\Sigma m_{i(\mathrm{Cl})} p_i}{\Sigma m_{i(\mathrm{H})} p_i}$$

It follows that :

$$\frac{\Sigma m_{i(\mathrm{Cl})} p_i^0}{\Sigma m_{i(\mathrm{Cl})} p_i} \neq \frac{\Sigma m_{i(\mathrm{H})} p_i^0}{\Sigma m_{i(\mathrm{H})} p_i}$$

and therefore, the calculation of N/N^0 from the Cl balance and H balance respectively, does not lead to an identical value. That is why we calculated the yields ($\%\eta$) from both balances, in tables 5a and 5b being inserted the average of the two values obtained.

The calculations for the yields were therefore made by using the following formulae :

$$\%\eta_{\mathrm{Cl}} \text{ (from the sum of Cl atoms)} = 100 \left[1 - \frac{\Sigma m_{i(\mathrm{Cl})} p_i^0}{\Sigma m_{i(\mathrm{Cl})} p_i} \cdot \frac{\Sigma p_{(\mathrm{Si})}}{\Sigma p^0_{(\mathrm{Si})}} \right] \text{ and}$$

$$\%\eta_{\mathrm{H}} \text{ (from the sum of H atoms)} = 100 \left[1 - \frac{\Sigma m_{i(\mathrm{H})} p_i^0}{\Sigma m_{i(\mathrm{H})} p_i} \cdot \frac{\Sigma p_{(\mathrm{Si})}}{\Sigma p^0_{(\mathrm{Si})}} \right].$$

Table 5a

Yields of formation of Si (%) from $HSiCl_3$ as a function of temperature and the initial ratios A_n, $p^0_{H_2}/p^0_{HSiCl_3}$ respectively

A_n	$p^0_{H_2}/p^0_{HSiCl_3}$	Temperature °K				
		1500	1400	1300	1200	1100
A_1 0.01508	99.0	55.5	31.0	−15.9	−99.9	−252
A_2 0.02020	73.7	57.6	37.7	− 3.3	−76.4	−205
A_3 0.03030	49.0	60.4	42.5	8.8	−52.8	−155
A_4 0.04082	36.2	58.9	43.6	14.0	−39.6	−127
A_5 0.06122	24.0	55.6	42.7	17.1	−26.8	− 97
A_7 0.08333	17.5	51.4	39.9	17.7	−19.1	− 77
A_8 0.1579	9.0	39.8	31.1	16.3	− 7.9	− 45
A_{10} 0.3333	4.0	24.1	19.9	13.8	1.6	− 18
A_{13} 0.7500	1.5	9.2	10.1	12.4	8.4	− 0.7
A_{17} 3.0000	0.0	−7.5	1.1	12.4	15.4	14.4

Table 5b

Yields of formation of Si (%) from $SiCl_4$ as a function of temperature and the initial ratios A_n, $p^0_{H_2}/p^0_{SiCl_4}$ respectively

A_n	$p^0_{H_2}/p^0_{SiCl_4}$	Temperature °K			
		1500	1400	1300	1200
A_2 0.02020	99.0	43.5	16.9	−37.7	−135
A_3 0.03030	66.0	47.2	23.3	−21.6	−104
A_4 0.04082	49.0	45.2	24.7	−14.7	− 88
A_5 0.06122	32.7	40.7	23.6	−10.5	− 69
A_6 0.07216	27.7	37.8	21.6	− 9.7	− 64
A_7 0.08333	24.0	35.2	19.8	− 9.8	− 59
A_9 0.2222	9.0	9.9	1.3	−13.1	− 39
A_{11} 0.5000	4.0	−11.7	−13.9	−16.2	− 26
∞	0.0	−59.9	−36.5	−13.4	− 0.5

The following relationship may be shown to exist between $\%\eta_{\mathrm{Cl}}$, $\%\eta_{\mathrm{H}}$ and the relative error E_r used to recalculate the A_n ratio from the pressures calculated at equilibrium :

$$\%\eta_{\mathrm{Cl}}(1 + E_r) - \%\eta_{\mathrm{H}} = 100\,E_r,$$

and one may deduce that in case of positive yields, the difference between $\%\eta_{\mathrm{Cl}}$ or $\%\eta_{\mathrm{H}}$ and their average is less than $0.5\,\%$ (E_r being less than 0.01).

$\%\eta$ at thermal disproportionation of $SiCl_4$ was of course, calculated only from the balance of Cl atoms.

The negative yields in tables 5a and 5b show that no precipitation of Si from gases took place under the respective conditions, but on the contrary, Si was converted from a solid state into gaseous combinations. (We supposed that, besides the initial gases, the quantity of Si necessary to reach the final equilibrium was also introduced in the system.)

Studying the data in tables 5a and 5b the following remarks may be made :

— When reducing both $HSiCl_3$ and $SiCl_4$ with H_2, the yields of the formation of Si pass through a maximum at a given temperature as a function of $p^0_{\mathrm{H}_2} / p^0_{\mathrm{HSiCl}_3}$ and $p^0_{\mathrm{H}_2} / p^0_{\mathrm{SiCl}_4}$ ratios respectively. In the case of $HSiCl_3$ this maximum reaches $60.4\,\%$ for $p^0_{\mathrm{H}_2} / p^0_{\mathrm{HSiCl}_3} = 49$ and $T = 1500°\mathrm{K}$. In the case of $SiCl_4$ the maximum is $47.2\,\%$ for $p^0_{\mathrm{H}_2}/p^0_{\mathrm{SiCl}_4} = 66$ and the same temperature.

With the decrease in temperature the maximum for the yield is shifted towards lower values of $p^0_{\mathrm{H}_2} / p^0_{\mathrm{HSiCl}_3}$ and $p^0_{\mathrm{H}_2} / p^0_{\mathrm{SiCl}_4}$ ratios respectively.

— The production of Si by thermal disproportionation of $HSiCl_3$ and $SiCl_4$ respectively takes place with a maximum yield of $15.4\,\%$ and $-\,0.5\,\%$ respectively, at 1200°K. That is, up to 1500°K no Si can be obtained by simply warming $SiCl_4$. (The yield for the formation of Si by thermal disproportionation of $SiCl_4$ at 1100°K is $-\,1.2\,\%$.)

— In the case of $HSiCl_3$, below 1200°K, the yields for the formation of Si (by reduction) are negative for any $p^0_{\mathrm{H}_2} / p^0_{\mathrm{HSiCl}_3}$ ratio.

In case of $SiCl_4$, below 1400°K, all the yields for the formation of Si are negative.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the assistance of the IFA mathematicians Ion Zamfirescu and especially Ion Căruțașu, in solving the equations by the electronic computer.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 103–108 (1966)

RECHERCHES DANS LE DOMAINE DES SUBSTANCES TENSIO-ACTIVES CATIONIQUES. III

LA TENSION INTERFACIALE DU SYSTÈME EAU-BENZÈNE EN PRÉSENCE DU CHLORURE DE N-CÉTYL-γ-PICOLINIUM

E. ANGELESCU, A. NICOLESCU et EM. BĂRBULESCU

Institut de Chimie Organique de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Reçu le 27 avril 1965

On a étudié la variation de la tension interfaciale du système eau-benzène en présence du chlorure de N-cétyl-γ-picolinium. L'isotherme des tensions interfaciales en fonction de la concentration montre un changement de pente accentué, dans la région des concentrations micellaires critiques. La courbe de la variation de la tension interfaciale, en fonction du temps de formation de l'interface, présente un maximum prononcé surtout aux grandes dilutions, qui se déplace vers de plus grandes vitesses de formation des gouttes, lorsque la concentration en substance tensio-active augmente. C'est pour la première fois que ce maximum est mis en évidence ; les auteurs l'attribuent à l'interférence des processus hydrodynamiques et de diffusion.

Les problèmes de la formation et de la stabilité des emulsions sont liés à la connaissance des propriétés superficielles des couches de séparation et à la connaissance de leur aspect cinétique. La valeur de la tension interfaciale à la limite de séparation de deux liquides est considérée comme un critère permettant d'apprécier leur capacité de s'émulsionner. Dans le cas des émulsions, les tensions interfaciales dynamiques jouent un rôle plus important que les tensions interfaciales statiques. Voilà pourquoi nous nous sommes proposé d'étudier la variation de la tension interfaciale, en fonction du temps de formation de l'interface d'une phase dans l'autre.

PARTIE EXPÉRIMENTALE ET DISCUSSION DES RÉSULTATS

En continuant nos recherches sur les propriétés tensio-actives des substances de type cationique, nous avons étudié dans ce travail, la variation de la tension interfaciale à la limite de séparation de deux phases liquides.

Pour notre étude, nous avons choisi le système eau-benzène, en présence du chlorure de N-cétyl-γ-picolinium synthétisé selon la méthode décrite antérieurement. [1]

La détermination des tensions interfaciales a été faite par la méthode stalagmométrique modifiée par Nikitina et Taubman. [2] Cette méthode permet de régler la vitesse de formation des gouttes, dans de larges intervalles de temps, de manière à pouvoir obtenir des valeurs des tensions superficielles dynamiques, ainsi que des tensions superficielles statiques.

Le système eau-benzène a fait l'objet de nombreuses études à lui seul [3, 4, 5], ainsi qu'en ésence de divers additifs ; [6, 7, 8] ces études ont permis de déterminer la variation de la tension interfaciale en fonction de la méthode utilisée, de la solubilité réciproque du système, de la température de travail, etc.

Aucune étude n'a été faite sur la variation de la tension interfaciale en fonction du temps de formation de la goutte. Dans la littérature de spécialité on trouve des valeurs des tensions superficielles et interfaciales sensiblement différentes ; nous croyons qu'elles sont dues, d'ailleurs, aux déterminations effectuées à divers temps de formation de l'interface. C'est pourquoi nous avons considéré qu'il est intéressant d'étudier la variation de la tension interfaciale en fonction du temps de formation de l'interface.

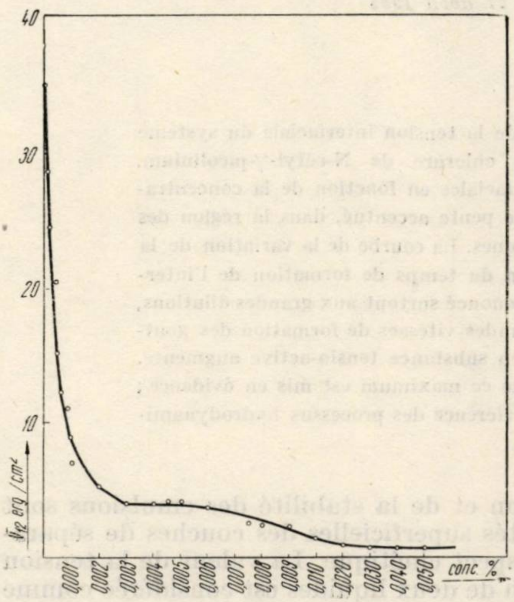


Fig. 1. — Isotherme tension interfaciale — concentration du système benzène-solution aqueuse de chlorure de N-cétyl-γ-picolinium.

Dans ce but on a étudié, en premier lieu, l'influence du temps de formation de l'interface dans le système eau-benzène (système de référence) et l'on a constaté que les valeurs de la tension interfaciale, pour une température constante, ne varient pratiquement pas.

Par la suite, on a déterminé l'isotherme du système eau-benzène pour les tensions interfaciales à 20°, en fonction de la concentration du chlorure de N-cétyl-γ-picolinium, en phase aqueuse. Les résultats obtenus sont inscrits dans la figure 1.

La figure 1 nous permet de constater que la tension interfaciale du système varie en fonction de la concentration de la substance tensio-active et qu'elle présente une inflexion dans le domaine des concentrations critiques micellaires. Sur la figure on remarque un domaine de concentrations entre 0,001 % et 0,02 %, dans lequel les valeurs des tensions interfaciales s'inscrivent sur une courbe. D'un côté et de l'autre de la courbe, les tensions interfaciales varient régulièrement. Ce fait concorde aussi avec les données que nous avons obtenues pour le domaine des concentrations critiques micellaires, déterminées par la méthode à l'éosine. A la lumière du jour et à la lumière ultraviolette surtout, on distingue parfaitement le saut qui se produit dans ce domaine, de la concentration 0,001 % fluorescente, à la concentration 0,002 % qui a une coloration rose non fluorescente, coloration qui persiste jusqu'à la concentration de 0,02 % ; si on passe vers la concentration 0,03 %, la fluorescence réapparaît.

---

[1] E. Angelescu, A. Nicolescu et Em. Bărbulescu, *Studii și Cercet. Chim. Acad. Bucarest* **2**, 357 (1961).

[2] A. B. Taubman et S. A. Nichitina, *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, **135**, 1179 (1960).

[3] G. N. Antonoff, *J. Chim. Phys.*, **5**, 372 (1907).

[4] J. R. Pound, *J. Phys. Chem.*, **30**, 791 (1926) ; *J. Chem. Soc.*, **123**, 578 (1923).

[5] W. D. Harkins et E. C. Humphrey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **38**, 242 (1916).

[6] R. Dubrisay, *Compt. Rend.*, **181**, 1060 (1925) ; *Bull. Soc. Chim. France*, (4), **37**, 996 (1925).

[7] W. D. Harkins et H. Zollmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 69 (1926).

[8] W. D. Harkins et V. C. Cheng, *J. Amer. Chem. Soc.*, **43**, 35 (1921) ; **39**, 541 (1917).

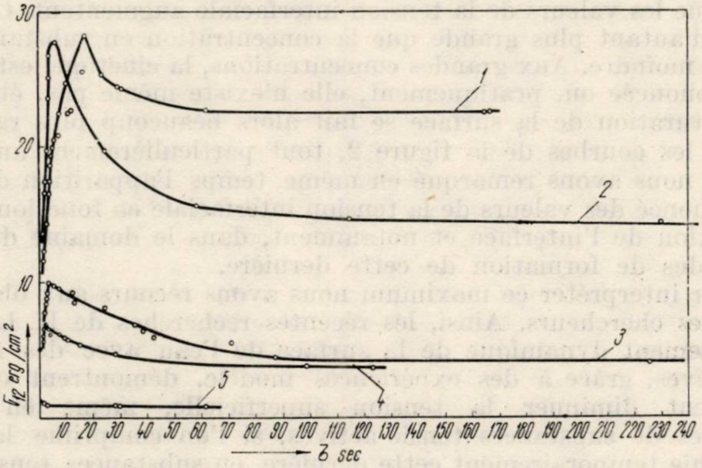


Fig. 2. — Variation de la tension interfaciale en fonction du temps de formation des interfaces, dans le système benzène-solution aqueuse de chlorure de N-cétyl-γ-picolinium.

Courbe *1*, Concentration de 0,0001 % ; Courbe *2*, Concentration de 0,0005 % ; Courbe *3*, Concentration de 0,001 % ; Courbe *4*, Concentration de 0,002 % ; Courbe *5*, Concentration de 0,02 %.

La même figure nous permet de remarquer également qu'aux solutions peu concentrées, la tension interfaciale du système varie beaucoup avec la concentration, tandis que lorsqu'il s'agit de concentrations plus élevées, qui dépassent les concentrations critiques micellaires, la tension interfaciale du système baisse beaucoup, mais la variation de cette dernière en fonction de l'accroissement ultérieur de la concentration de la substance tensio-active est beaucoup plus petite.

On a étudié ensuite la variation des valeurs de la tension interfaciale du système benzène-solution aqueuse de chlorure de N-cétyl-γ-picolinium, pour différentes concentrations, en fonction de la durée de formation de l'interface. Les résultats sont inscrits dans la figure 2.

La figure 2 montre que le temps de formation de l'interface présente une influence considérable sur la valeur de la tension interfaciale obtenue. Le décalage qui apparaît entre l'équilibre stable et l'équilibre au temps *t*, augmente en rapport avec la vitesse de formation de l'interface ; l'on voit que le processus de diffusion de la substance tensio-active dans l'interface se déroule avec un certain retard. C'est pourquoi l'interface ne complète pas sa couche monomoléculaire de substance tensio-active, et il s'ensuit que les valeurs de la tension interfaciale augmentent. Cette influence est d'autant plus grande que la concentration en substance tensio-active est moindre. Aux grandes concentrations, la cinétique est beaucoup moins prononcée ou, pratiquement, elle n'existe même pas, étant donné que la saturation de la surface se fait alors beaucoup plus rapidement.

Sur les courbes de la figure 2, tout particulièrement aux grandes dilutions, nous avons remarqué en même temps l'apparition d'un maximum prononcé des valeurs de la tension interfaciale en fonction du temps de formation de l'interface et notamment, dans le domaine des vitesses très grandes de formation de cette dernière.

Pour interpréter ce maximum nous avons recours aux observations de quelques chercheurs. Ainsi, les récentes recherches de H. Lange [9] sur l'enrichissement dynamique de la surface de l'eau avec des substances tensio-actives, grâce à des expériences modèle, démontrent qu'on peut sensiblement diminuer la tension superficielle, même en solutions très diluées de substances tensio-actives, si l'on comprime la surface ; ceci enrichie temporairement cette dernière, en substances tensio-actives. Cette compression de la surface peut être produite par une force mécanique extérieure ou par un processus hydrodynamique déterminé.

Les variations provoquées par le processus hydrodynamique en présence des substances tensio-actives ont été étudiées par Balarew [10] sur la vitesse superficielle de frottement des pellicules liquides, et par Boyadjiew, [11] sur la vitesse du transfert de masse dans les systèmes gas-liquide et liquide-liquide. Ces chercheurs ont remarqué que la vitesse superficielle, ainsi que la vitesse du transfert de masse passent par un minimum, à la suite des variations hydrodynamiques dans les couches proches de la surface de séparation des phases à cause de la présence des substances tensio-actives.

Nous considérons qu'on peut expliquer le maximum que nous avons obtenu lors de la détermination de la tension interfaciale en fonction du temps de formation de l'interface, comme étant la résultante de deux processus concurrents, notamment, le processus de diffusion et celui hydrodynamique.

Dans la partie droite de la courbe, prédomine un processus de diffusion de la substance tensio-active de l'intérieur vers l'interface, lors de la formation des couches monomoléculaires. Au fur et à mesure que s'accroît le temps de formation de l'interface, les couches peuvent se former complètement et la tension interfaciale se rapproche asymptotiquement d'une valeur constante qui correspond à la valeur d'équilibre.

---

[9] H. Lange, *Kolloid Z.*, **188**, 44 (1963).

[10] C. Balarew, *Doklady Bolgar. Akad. Nauk*, **16**, 157 (1963).

[11] L. Boyadjiew, *Doklady Bolgar. Akad. Nauk*, **16**, 145 (1963).

Lorsque les interfaces se forment dans de très courtes périodes on voit apparaître un écoulement turbulent et une compression de la surface, dus au processus hydrodynamique. Dans la partie gauche de la courbe se produira donc, par compression, une concentration de l'interface en substances tensio-actives. La pression exercée sur l'interface connaîtra alors des variations en rapport avec la durée de la formation de cette dernière et de l'énergie superficielle libre. La pression hydrostatique augmente le nombre des molécules amphipathyques de l'interface, comme suite de leur attraction de l'intérieur vers la surface. Etant donné que le facteur d'intensité de cette énergie libre est la tension interfaciale, celle-ci devra nécessairement varier en fonction de la mobilité des interfaces, tout comme les propriétés d'adsorption des substances tensio-actives sur l'interface. Tous ces phénomènes entraînent un enrichissement de la surface en substance tensio-active et mènent par conséquent à la réduction des valeurs de la tension interfaciale.

La figure 2 nous permet également de constater que la valeur de la tension interfaciale diminue en rapport avec l'augmentation de la concentration en substance tensio-active. On observe, en outre, que le maximum se déplace en même temps que la concentration de la solution tensio-active. L'équilibre d'adsorption par diffusion est atteint plus rapidement aux concentrations plus élevées ; le maximum se déplace vers la gauche et baisse considérablement, pour disparaître totalement chez les solutions aux concentrations au-dessus des concentrations critiques micellaires.

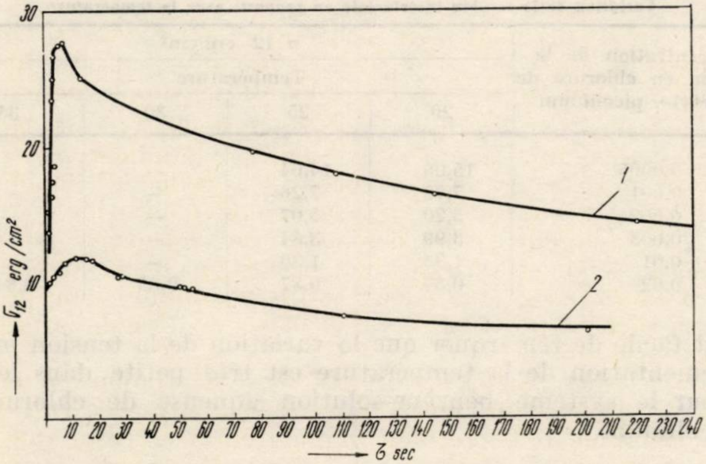


Fig. 3. — Variation de la tension interfaciale en fonction du vieillissement, de la solution de chlorure de N-cétyl-γ-picolinium, de concentration 0,0005 %.

Courbe *1*, solution fraîche ; Courbe *2*, solution après un repos de 2 semaines

Nous remarquons également, en présentant un seul exemple, une variation de la tension interfaciale, grâce au phénomène de vieillissement. Dans la figure 3, on présente quelques résultats plus suggestifs pour la solution de chlorure de N-cétyl-γ-picolinium, de concentration 0,0005 % fraîchement préparée (courbe 1) et après deux semaines de repos (courbe 2). Après trois mois de repos, les résultats obtenus ont été reproduits sur la courbe 2. La figure 3 permet de remarquer une baisse accentuée de la tension interfaciale en fonction de la durée du repos ; le maximum baisse lui aussi, avec la durée de vieillissement. Le vieillissement est un processus de formation plus avancée des micelles colloïdales, au cours duquel apparaissent de plus grandes unités cinétiques. Par conséquent, il se produit une structuration de la solution, non seulement à cause du nombre d'unités cinétiques qui se forment au moment *t*, mais aussi à cause des dimensions de ces dernières ; la concentration des substances tensio-actives à l'interface est accentuée et par conséquent la valeur de la tension interfaciale diminue. Le phenomène de vieillissement est beaucoup plus évident aux solutions diluées, étudiées par nous.

La variation de la tension interfaciale en fonction de la température est présentée dans le tableau.

Tableau

Variation de la tension interfaciale en rapport avec la température

Concentration de la solution en chlorure de N-cétyl-γ-picolinium	σ 12 erg/cm^2			
	Température °			
	20	25	30	35
0,0005	15,06	14,64	—	—
0,001	7,79	7,26	—	—
0,002	5,20	5,07	—	—
0,003	3,99	3,84	—	—
0,01	1,33	1,30	—	—
0,02	0,87	0,87	0,85	0,84

Il est facile de remarquer que la variation de la tension interfaciale avec l'augmentation de la température est très petite dans le domaine étudié, pour le système benzène-solution aqueuse de chlorure de N-cétyl-γ-picolinium.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 109–112 (1966)

CONVERSION OF DICYCLIC 1,5-DIKETONES INTO PYRYLIUM SALTS

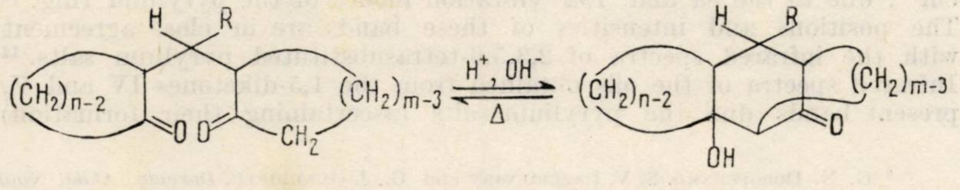
A. T. BALABAN and N. S. BĂRBULESCU

Institute for Atomic Physics and Laboratory of Organic Chemistry,
Bucharest University

Received April 10, 1965

Dehydrogenation with triphenylmethyl perchlorate of dicyclic 1,5-diketones (I, R = H, CH_3) leads to crystalline pyrylium perchlorates II which can be converted into octahydroacridines III. The isolation of crystalline pyrylium salts starting from dicyclic 1,5-diketones IV and V failed. The pyrylium salts obtained were characterized by infrared and ultraviolet absorption spectra and by electro-oxidation potentials.

The formation of pyrylium salts by oxidation of 1,5-diketones can be effected by means of ferric chloride in acetic anhydride, [1] of triphenylmethyl perchlorate, [2] and of other dehydrogenation agents (literature cited in [3, 4]). Pyrylium salts with condensed saturated rings in positions 2,3 and 5,6 can be readily synthetised by this method starting from dicyclic 1,5-diketones which are easily accessible by the condensation of aldehydes with cyclanones in alkaline medium. [5, 6] Dehydrogenating agents containing free acids are expected to be unfavourable because they promote intramolecular condensation to tricyclic ketols, which can be converted back into 1,5-diketones by distillation in vacuum. [7]



---

[1] W. Dilthey, *J. prakt. Chem.*, [2] **94**, 53 (1916); **95**, 107 (1917); **101**, 177 (1921) and subsequent papers.

[2] M. Siemiatycki and R. Fugnitto, *Bull. Soc. Chim. France*, **1961**, 538.

[3] A. T. Balaban, *Compt. rend.*, **256**, 4239 (1963).

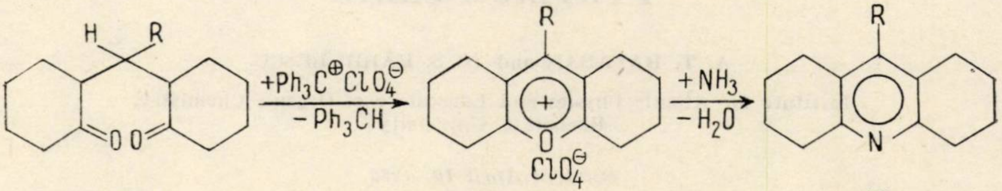
[4] C. Bratu and A. T. Balaban, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 1001 (1965).

[5] J. Colonge, *Bull. Soc. Chim. France*, **1955**, 250.

[6] N. Bărbulescu, *Rev. Chim. (București)*, **7**, 45 (1956).

[7] N. Bărbulescu, *Anal. Univ. București, Ser. Șt. Nat.*, **1957**, 101; **1958**, 79.

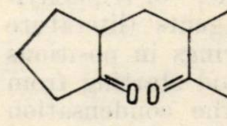
Treatment with triphenylmethyl perchlorate of 1,5-diketones I (R = H, CH_3) in acetonitrile solution affords by a slightly exothermal dehydrogenation pyrylium perchlorates II (R = H, CH_3) which crystallize on dilution with ether in 80–90 % yield.



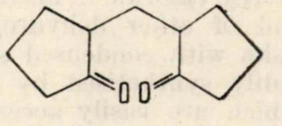
I II III

Perchlorate II (R = H) was recently prepared [8] by the condensation of cyclohexanone with 2-hydroxymethylene-cyclohexanone in the presence of perchloric acid. By treating with aqueous ammonia, perchlorates II (R = H, CH_3) are converted in 70–80 % yield into octahydroacridines III (R = H, CH_3) whose picrates are identical with those obtained by different reactions. [7, 9–11]

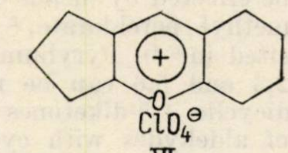
The attempt to obtain similarly pyrylium perchlorates from dicyclic 1,5-diketones with five-membered rings IV [12] and V [13] yielded on dilution with ether dark-coloured oils which did not allow the isolation of crystalline perchlorates, e.g. of VI from IV.



IV



V



VI

Infrared absorption spectra of perchlorates II (R = H, CH_3) present a strong band at 1612–4 cm^{-1} and a very strong band at 1588 cm^{-1}, due to the 8a and 19a vibration modes of the pyrylium ring. [14] The positions and intensities of these bands are in close agreement with the infrared spectra of 2,3,5,6-tetrasubstituted pyrylium salts. [14] Infrared spectra of the oils obtained from the 1,5-diketones IV and V, present bands due the pyrylium salts (ascertaining their formation) along with bands due to the starting diketones. Possibly they could be separated chromatographically. Band 8a appears at 1621 cm^{-1} in VI obtained from IV, and at 1617 cm^{-1} in the product obtained from V. Perchlorate VI was obtained pure by Dorofeenko and co-workers [8] and they report the 8a band at 1617 cm^{-1}.

---

[8] G. N. Dorofeenko, S. V. Lazurievsky and G. J. Junghietu, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **161**, 355 (1965).

[9] N. S. Bărbulescu, G. Bădiţă and M. N. Tilichenko, *Zhurn. Obshchei Khim.*, **33**, 4027 (1963).

[10] J. Colonge, J. Dreux and H. Delplace, *Bull. Soc. Chim. France*, **1957**, 342.

[11] J. v. Braun, A. Petzold and A. Schultheiss, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **56**, 1347 (1923).

[12] N. S. Gill, K. B. James, F. Lions and K. T. Potts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 4923 (1952).

[13] J. Colonge, J. Dreux and H. Delplace, *Bull. Soc. Chim. France*, **1956**, 1635.

[14] A. T. Balaban, G. D. Mateescu and M. Elian, *Tetrahedron*, **18**, 1083 (1962).

Ultraviolet spectra of perchlorates II ($R = H, CH_3$) were determined in acetic acid and in water acidified with perchloric acid. Perchlorate II ($R = CH_3$) has the longest-wavelength band (x-band or ^1L_b band) [15] hypochromically and hypsochromically displaced ($\Delta\tilde{\nu} = -300$ cm^{-1}) relatively to the non-methylated perchlorate. A similar hypochromic and hypsochromic effect ($\Delta\tilde{\nu} = -900$ cm^{-1}) is observed on passing from 2,6-dimethylpyrylium to 2,4,6-trimethylpyrylium. On the contrary, the lower-wavelength band (y-band or ^1L_a band [15]) undergoes a pronounced hyperchromic and bathochromic effect ($\Delta\tilde{\nu} = 4\,400$ cm^{-1}) on passing from II ($R = H$) to II ($R = Me$), in agreement with the effect of substituents in the position 4 of the pyrylium ring on this band. [15]

Electro-oxidation potentials of the four diketones were determined in acetonitrile solution with 0.1 M lithium perchlorate as the supporting electrolyte under conditions previously described, with a rotating platinum electrode. [4] The values in volts relatively to an Ag/Ag^+ 10^{-2} M electrode are: I, $R = H$: 2.08; I, $R = CH_3$: 2.00; IV : 1.96; V : 1.98. The high positive values of these oxidation potentials are close to those of the stable phenyl-substituted 1,5-diketones which on electro-oxidation give pyrylium salts; the unstable 4-methyl-2,6-heptanedione or alkyl-substituted tetrahydropyran derivatives with lower electro-oxidation potentials do not form pyrylium salts on electro-oxidation. [4]

EXPERIMENTAL

Infrared absorption spectra were recorded with a Jena UR—10 apparatus in potassium bromide pellets or in liquid films. Ultraviolet absorption spectra were recorded with an Optica (Milano) CF4 apparatus. Electro-oxidations were performed in a previously-described cell [4] with a LP—55 Heyrovsky polarograph.

1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydroxanthylium perchlorate (II, $R = H$). Diketone I ($R = H$), [16] 1 g, in 3—4 ml dry acetonitrile, was treated with 1.8 g triphenylmethyl perchlorate. [17] The solution becomes warm and acquires a pink colour. After ten minutes, 20 ml absolute ether is added. On scratching, 1.1 g perchlorate crystallizes and is filtered off after one hour, m.p. crude 136°. Recrystallization from a small amount of ethanol raises the melting point only to 170°; recrystallization from water acidified with perchloric acid in the presence of charcoal affords colourless crystals m.p. 174—175°. Found: C, 53.87; H, 6.35. Calcd.

---

[15] A. T. Balaban, V. E. Sahini and E. Keplinger, *Tetrahedron*, **9**, 163 (1960).

[16] M. N. Tilichenko, *Ezhegodnik Saratov. Univ.*, **1954**, 502.

[17] H. J. Dauben, L. R. Honnen and K. M. Harmon, *J. Org. Chem.*, **25**, 1442 (1960).

for $C_{13}H_{17}ClO_5$: C, 54.07 ; H, 5.94 % (Lit.[8] m.p. 155°). The melting point of the mixture with the product[8] kindly sent by Dr. Dorofeenko shows no depression.

Ultraviolet spectra : solvent, band maxima in mμ, extinction coefficient in parentheses. Aqueous perchloric acid 1 %, 315 (15900) ; 233 sh (2700). Acetic acid, 316 (13900). Infrared bands in cm^{-1} : 1612 s, 1581 w, 1488 vs, 1461 vw, 1426 m, 1408 m (lit.[8] 1612 cm^{-1}).

Treatment of the perchlorate with aqueous ammonia and ether, followed by separation and distillation yields octahydroacridine, whose picrate has m. p. and mixed m. p. 199–200°.

9-Methyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroxanthylium perchlorate (II, R = CH_3). Similarly from 2 g I (R = CH_3)[6, 7] and 3.5 g Ph_3CClO_4 in 4–5 ml acetonitrile, a brown-yellow solution is obtained which deposits an oily perchlorate on dilution with ether. On scratching, the perchlorate crystallizes and is recrystallized from methanol–ether. Colourless crystals, m.p. 131°. (Found : C, 55.67 ; H, 6.44. $C_{14}H_{19}ClO_5$ requires C, 55.53 ; H, 6.32 %).

In aqueous 1 % perchloric acid it has UV bands at 306 (17000) and 247 (3600). In acetic acid 306 (13900). Infrared bands in cm^{-1} : 1615 vs, 1540 m, 1488 vs, 1453 m, 1421s, 1404 m.

Treatment with aqueous ammonia affords 9-methyl-octahydroacridine whose picrate has m.p. and mixed m.p. 155°.[7]

Acknowledgements. Thanks are expressed to Mrs. E. Romaş for infrared spectra, to Mrs. M. Paraschiv for ultraviolet spectra and to Mrs. C. Bratu for the determination of oxidation potentials.

Revue Roumaine de Chimie, 11, 113–121 (1966)

RELATIONS ENTRE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE ET LE DEGRÉ DE DISPERSION DES COLLOÏDES LYOPHILES.

VII LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DU SYSTÈME: STÉARATE DE SODIUM-CHLORURE DE SODIUM-*ORTHO*-CRÉSOL-EAU

E. ANGELESCU et MINODORA RADU

Institut de Chimie Organique de l'Académie
Secteur de colloïdes organiques
Bucarest

Reçu le 21 avril 1965

Dans le but de préciser l'influence de la présence simultanée — dans une solution de savon — des substances à action lyophobisante ou lyophilisante sur les propriétés colloïdales du savon respectif, on a déterminé la conductibilité électrique d'une solution de stéarate de sodium à laquelle on a ajouté du chlorure de sodium et du crésol, en différentes concentrations On a déterminé la conductibilité entre 80° et 20°, de 10° en 10°. On arrive à la conclusion que la solubilisation du crésol dans les micelles de savons est diminuée en présence du chlorure de sodium. En même temps, la structure et la taille des micelles de savon sont différentes en présence et en absence du chlorure de sodium. L'effet de solvatation du savon prédomine sur celui de la solubilisation du crésol tant en présence de chlorure de sodium qu'en son absence.

Nos recherches antérieures sur la variation de la conductibilité électrique des solutions de savon en présence de NaCl ou de crésol [1–4] nous ont conduit à la conclusion que le crésol accentue le caractère hydrophile des savons, tandis que le NaCl accentue leur caractère hydrophobe.

Nous avons établi que le crésol, grâce à son caractère de dipôle, produit la solvatation des micelles de savon chargées électriquement et en même temps il est solubilisé dans la solution colloïdale par sa pénétration dans la couche palissadique des molécules de savon qui forment la micelle.

[1] E. Angelescu, *Kolloid-Z*, **92**, 94 (1940).
[2] E. Angelescu et A. Woinarosky, *Kolloid-Z.*, **92**, 99 (1940).
[3] E. Angelescu et M. Radu, *Studii și Cercetări Chim. Acad.*, București, 3, 403 (1958).
[4] E. Angelescu et A. Woinarovsky, *Kolloid-Z.*, **93**, 199 (1940).

Dans ces conditions, les molécules de crésol s'orientent avec le groupement —OH vers l'eau et donnent des liaisons d'hydrogène avec les carboxyles du savon. Ces influences conduisent à une accentuation du caractère lyophile du savon et par conséquent à une augmentation de son degré de dispersion.

D'autre part, le chlorure de sodium ajouté à une solution de savon diminue la solubilité de celui-ci dans l'eau et diminue le potentiel électrique de la surface de la micelle. En conséquence, le caractère lyophobe des micelles est accentué. Avec l'augmentation de la concentration du chlorure, la taille des micelles augmente et leur structure est modifiée jusqu'à la formation d'une structure microcristalline. Ces effets de l'électrolyte ont été confirmés par les résultats de maints auteurs [5-11].

En tenant compte des effets opposés de l'électrolyte et du crésol sur le degré de dispersion et sur la structure du savon, nous avons étudié, dans la note présente, les influences combinées de ces deux catégories de substances. La propriété étudiée a été la conductibilité électrique d'une solution de stéarate de sodium 0,1 M à laquelle on a ajouté du chlorure de sodium de différentes concentrations (entre 0,02 et 0,1 M) et en même temps du crésol en diverses quantités. La méthode a été celle indiquée dans une note précédente. [3]

Le stéarate de sodium a été un produit p.a. « Riedel-De Haën », NaCl p.a. « Merck » et l'*ortho*-crésol un produit « Spolek », bidistillé sous vide avant chaque série de déterminations. Les concentrations du savon et du chlorure sont exprimées en mols par kg de solution et le crésol en grammes par 100 gr de mélange.

Nous avons employé le crésol en concentrations au-dessous de 6,5 % parce que dans des concentrations plus grandes il n'était plus soluble et formait une émulsion fine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les recherches effectuées sur ces solutions nous ont conduit aux constatations suivantes :

Le crésol réduit la température de gélification de la solution de stéarate de sodium tant en l'absence qu'en présence du chlorure de sodium.

Les solutions de savon + NaCl + environ 3—5 % crésol ne gélifient pas, mais, à basses températures, elles séparent des cristaux fins. On n'a pas observé ce phénomène dans le cas des solutions en absence de NaCl mais on l'a déjà observé en présence d'acide libre ajouté comme substance lyophobisante. [2] En présence de 5—6 % de crésol, les solutions sont claires à toutes les températures étudiées.

---

[5] H. B. Klevens, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 3780, 3581 (1950) ; **74**, 4624 (1952).

[6] J. T. Davies et W. Philippoff, *Nature*, **164**, 1087 (1949).

[7] K. Hess, H. Kiessig et W. Philippoff, *Fette u. Seifen*, **48**, 377 (1941).

[8] W. S. Harkins, R. W. Mattoon et M. L. Corrin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 220 (1946).

[9] N. Pielpel, *J. Phys. Chem.*, **60**, 779 (1956) ; *J. Colloid. Sci.*, **9**, 285 (1954).

[10] R. Matuura, K. Furudate, H. Tsutsumi et S. Miida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 395 (1961).

[11] K. Shinoda et H. Akamatu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 497 (1958).

Tableau 1

Conductibilité électrique ($\lambda \times 10^4\ \Omega^{-1}cm.^{-1}$).

Stéarate de Na 0,1 M+NaCl 0,02 M + *o*-crésol

Conc. *o*-crésol. T°C	0 %	1,41 %	3,24 %	4,26 %	4,76 %	5,08 %	6,29 %
80	111,9	126,4	138,2	147,6	147,1	146,5	146,1
70	97,6	112,3	125,0	132,8	131,7	130,9	130,6
60	84,6	98,5	110,8	117,4	116,6	115,6	115,2
50	57,2	83,9	96,5	101,5	101,6	100,0	99,3
40	45,9	70,5	82,2	86,5	86,6	85,2	84,2
30	37,85	48,71	68,1	71,6	71,8	70,6	69,7
20	30,57	35,96	53,9	57,4	57,8	56,6	55,9

Tableau 2

Stéarate de Na 0,1 M + NaCl 0,04 M + *o*-crésol

Conc. *o*-crésol. T°C	0 %	1,59 %	3,23 %	4,34 %	5,23 %	5,84 %
80	157,8	173,6	183,4	185,1	183,3	182,2
70	140,2	154,4	165,2	166,4	164,3	163,3
60	122,4	134,9	147,1	146,7	144,6	143,6
50	86,5	115,6	126,9	127,6	125,5	123,6
40	73,1	98,0	107,8	108,2	106,6	105,3
30	60,3	74,1	89,8	89,7	88,3	87,7
20	48,9	54,7	70,4	73,3	71,1	70,1

Tableau 3

Stéarate de Na 0,1 M + NaCl 0,06 M + *o*-crésol

Conc. *o*-crésol, T°C	0 %	1,46 %	2,50 %	3,29 %	4,17 %	5,98 %	6,19 %
80	204,2	216,5	220,8	221,7	222,1	219,2	217,5
70	181,1	193,1	197,9	201,1	199,6	197,5	194,6
60	158,3	169,8	173,7	179,3	176,9	174,9	177,5
50	115,2	146,4	150,1	156,7	153,7	150,1	148,8
40	98,1	124,6	127,8	132,4	131,0	128,1	126,6
30	82,1	88,9	105,9	109,7	109,5	106,5	105,4
20	66,1	67,6	83,3	—	88,0	85,9	86,2

Tableau 4

Stéarate de Na 0,1 M + NaCl 0,08 M + *o*-crésol

Conc. *o*-crésol. T°C	0%	1,60%	2,37%	3,07%	3,97%	5,30%	6,22%
80	249,1	257,9	258,7	264,0	259,4	259,0	255,6
70	221,9	230,5	233,4	236,9	233,5	231,5	228,4
60	194,9	203,0	205,9	209,1	207,3	204,9	201,0
50	145,0	175,6	177,5	180,7	180,9	177,8	174,5
40	123,4	149,2	149,2	153,7	152,8	150,3	148,9
30	102,5	111,8	124,6	128,0	127,0	125,2	123,5
20	83,3	86,5	98,2	102,5	102,7	101,5	100,0

Tableau 5

Stéarate de Na 0,1 M + NaCl 0,1 M + *o*-crésol

Conc. *o*-crésol. T°C	0%	1,47%	3,32%	4,78%	5,80%
80	287,3	297,5	299,1	296,0	293,3
70	258,4	266,2	268,3	265,4	263,1
60	227,4	234,6	236,4	234,8	232,1
50	173,5	202,3	201,1	204,2	200,6
40	148,1	172,8	171,0	173,3	170,9
30	123,7	126,5	141,8	144,3	141,7
20	101,6	104,0	113,5	114,9	114,8

Dans les tableaux 1—5 sont présentées les données concernant les conductibilités électriques des solutions étudiées.

L'augmentation de la conductibilité électrique en fonction de la concentration du chlorure de sodium, à différentes températures et en présence du *o*-crésol en concentration de 1,5%, 3%, 5% et 6%, est linéaire. La droite représentant la solution contenant du crésol en proportion d'environ 1,5%, c'est à dire dans la région de dispersion micellaire, a un coefficient angulaire différent des solutions contenant du crésol en plus grande proportion ou en son absence.

En ce qui concerne les courbes représentant la variation de la conductibilité électrique en fonction de la quantité de crésol présent et à différentes températures, elles sont tout à fait analogues à celles présentées par les solutions déjà étudiées [2] en absence d'électrolyte ou par les solutions contenant comme agent lyophobisant d'acide gras libre en excès [12]: la conductibilité augmente au commencement, atteint un maximum pour une certaine concentration de crésol et décroît ensuite lentement. L'allure des courbes, en présence de l'électrolyte, change pourtant un peu avec l'augmentation de la concentration du NaCl : l'influence du crésol se fait moins sentir en fortes concentrations de NaCl et à des hautes températures.

---

[12] E. Angelescu et M. Radu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad.*, Bucarest, 4, 603 (1961).

Il est à remarquer que la position du maximum de la conductibilité électrique est déplacée en présence de NaCl vers des concentrations minima de crésol (environ 3–4%). Dans le cas des solutions en absence de NaCl, le maximum de la conductibilité est situé à la concentration d'environ 7% de crésol, [2, 12] tandis qu'en présence d'un acide gras libre en excès, le maximum est situé à une concentration d'environ 5% crésol. [12] Il y a une étroite corrélation entre l'influence lyophobisante de l'agent ajouté et la position du maximum de la conductibilité, en parfaite concordance avec les interprétations données par nous dans nos travaux antérieurs.

Nous avons fait une constatation analogue en ce qui concerne la variation de la viscosité des solutions crésolées de savon : le maximum de viscosité est déplacé, en présence de NaCl, vers des concentrations de crésol plus petites que dans le cas des solutions en absence d'électrolyte. [13]

Pour obtenir d'autres informations sur l'influence réciproque de l'électrolyte et du crésol, nous avons calculé l'écart en pourcentages de conductibilité trouvée par rapport à la valeur additive.

Les valeurs des écarts sont représentées dans les figures 1–5.

L'examen des figures montre que tous les écarts sont négatifs, c'est-à-dire que les conductibilités trouvées sont moindres que les conductibilités additives.

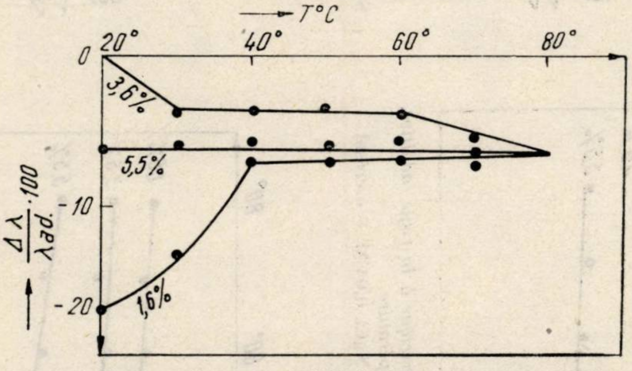


Fig. 1.—*Ecarts de la conductibilité électrique à la règle additive, en fonction de la température.*
Système : Stéarate de Na0,1M + NaCl 0,02 M + *o*-crésol.

Pour les températures variant entre 40° et 80°C, les écarts à la règle additive augmentent avec la concentration du crésol.

Pour une concentration de crésol donnée, l'écart est presque constant et ne varie que très peu avec la température.

Un comportement différent s'observe pour des températures variant entre 20 et 40° pour les solutions contenant 1,6% de crésol pour lesquelles l'écart à 20° est très grand et baisse jusqu'à une valeur constante à températures dépassant 40°.

En ce qui concerne l'influence de l'électrolyte, l'allure des courbes est à peu près la même quelle que soit la concentration du chlorure de sodium entre 0,04 et 0,1 M. Une allure

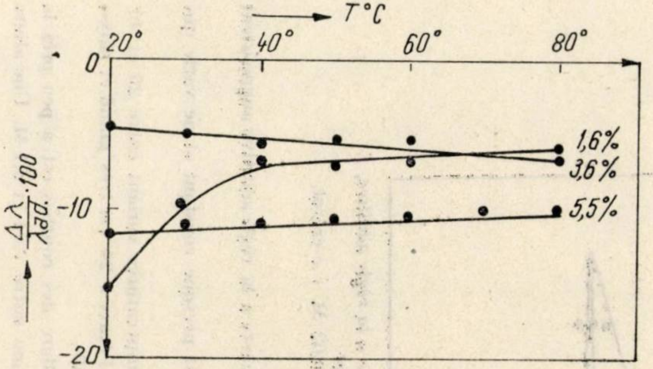


Fig. 2. — *Ecarts de la conductibilité électrique à la règle additive, en fonction de la température.*
Système : Stéarate de Na 0,1 M + NaCl 0,04 M + *o*-crésol.

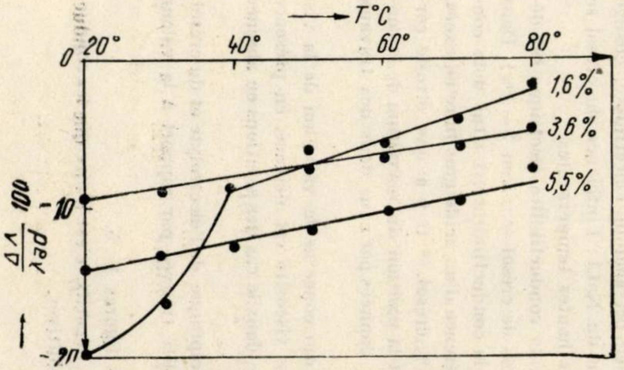


Fig. 3. — *Ecarts de la conductibilité électrique à la règle additive, en fonction de la température.*
Système : Stéarate de Na 0,1 M + NaCl 0,06 M + *o*-crésol.

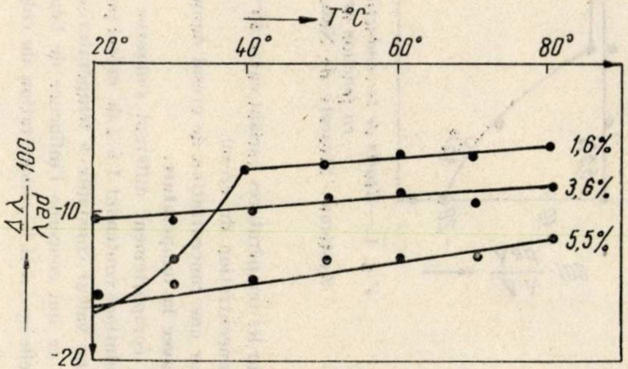


Fig. 4. — *Ecarts de la conductibilité électrique à la régle additive, en fonction de la température.*
Système : Stéarate de Na 0,1 M + NaCl 0,08 M + *o*-crésol.

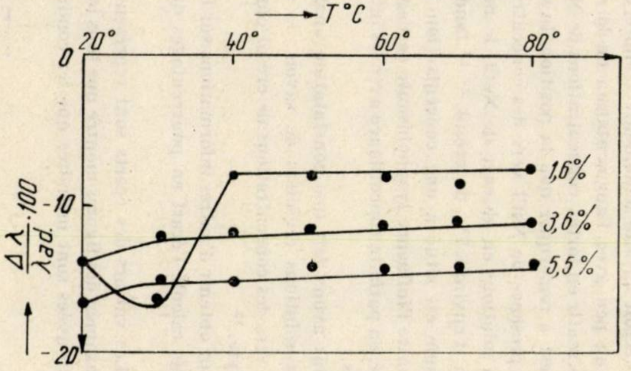


Fig. 5. — *Ecarts de la conductibilité électrique à la règle additive, en fonction de la.température.*
Système : Stéarate de Na 0,1 M + NaCl 0,1 M + *o*-crésol.

différente présente seulement le système à 0,02 M chlorure de sodium pour lequel on observe une inversion de l'influence de la concentration du crésol.

Pour les solutions gélifiées (les solutions de savon avec du chlorure de sodium et 1,6 % *o*-crésol, à basse température), les écarts sont plus grands que ceux des solutions à grandes concentrations de crésol.

Les variations des écarts à la règle additive en fonction de la concentration du chlorure de sodium ajouté et en concentration constante de crésol sont de plus en plus grandes, entre 20° et 50°, pour les solutions qui ne gélifient pas. Aux températures plus élevées, les écarts présentent un minimum pour la concentration de 0,06 M chlorure de sodium.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

L'abaissement de la température de gélification produit par le crésol ajouté aux solutions de savon contenant diverses concentrations de chlorure de sodium et l'allure des courbes de variation de la conductibilité en fonction de la concentration du crésol ajouté confirment l'hypothèse émise dans nos travaux antérieurs sur l'action du crésol ajouté aux solutions de savon en absence du chlorure de sodium.

Les données expérimentales montrent que quelle que soit la concentration du crésol ajouté et son action sur les micelles de savon, ce sont les ions de l'électrolyte qui déterminent dans la plus grande mesure la valeur de la conductibilité électrique.

Les solutions ayant une concentration de crésol comprise entre 3 et 6 %, ont des valeurs très proches pour la conductibilité électrique et elles sont d'autant plus rapprochées que la concentration du chlorure de sodium est plus grande. Ce comportement peut être dû au fait qu'à partir de ces concentrations de crésol le système arrive à un degré de dispersion maximum par l'action du crésol. Pour les quantités ultérieures de crésol, l'influence du crésol sur le degré de dispersion se fait sentir très peu. En même temps, on pourrait admettre qu'à partir d'une concentration de crésol, comprise entre 3 et 6 %, la solvatation externe du savon par la fixation du crésol sur les micelles compense l'influence du crésol sur le degré de dispersion du savon. À partir de la concentration de 6 % de crésol, dans la compétition des deux effets du crésol (la variation du degré de dispersion et la solvatation externe) c'est la solvatation externe qui prédomine.

Le déplacement du maximum de la conductibilité électrique avec la concentration du chlorure de sodium vers des quantités minima de crésol peut être interprété en admettant que la solubilisation du crésol dans la micelle de savon diminue avec l'augmentation de la concentration du chlorure ajouté.

En d'autres mots, on arrive à la conclusion que tant la diminution du degré de dispersion que la diminution de l'énergie de répulsion entre les molécules de savon qui forment la micelle due à la présence du chlorure de sodium ajouté, diminue le volume disponible pour la solubilisation du crésol dans la couche palissadique des micelles de savon. La présence du chlorure de sodium détermine par conséquent une diminution de la solubilisation du composant polaire, conclusion d'ailleurs corroborée par les recherches trouvées dans la littérature.[5, 10, 11]

Les écarts négatifs de la conductibilité additive confirment l'hypothèse que la présence du chlorure de sodium fait diminuer tant le degré de dispersion que le degré de dissociation du savon. Il est évident que les écarts seront d'autant plus grands que la concentration du chlorure sera plus grande à cause de la diminution de la charge spécifique de la micelle. La constatation que les écarts en présence de 5,5 % crésol sont plus grands que ceux en présence de 3,6 % crésol soutient l'hypothèse que le chlorure de sodium a une action d'autant plus grande sur les micelles que la concentration du crésol ajouté est plus grande. Cette constatation peut être corrélée avec l'action du chlorure de sodium qui influence non seulement la taille mais aussi la forme des micelles. Dans nos travaux antérieurs[12] nous avons formulé l'hypothèse que dans les solutions de savon crésolées les micelles sont petites et sphériques au degré de dispersion maximum produit par le crésol. On peut admettre qu'à l'addition du chlorure, les micelles deviennent plus grandes et d'une forme et structure différente. Par conséquent, l'action de dispersion du crésol par sa solubilisation dans la micelle de savon, très grande en absence du chlorure, est empêchée (ou compensée) par ses effets susmentionnés.

À une température élevée, l'écart est moindre parce que la solubilité du crésol augmente avec la température. En même temps, l'action de l'électrolyte est diminuée à cause de l'augmentation du degré de dispersion du savon dû à l'élévation de la température.[3]

La constatation que pour les solutions contenant 1,6 % de crésol, à basses températures, l'écart a la valeur maximum, vient aussi à l'appuis de l'hypothèse que la forme et la structure des micelles sont modifiées en présence de l'électrolyte. En même temps, il y a une modification de la structure du gel en conduisant à un autre rapport entre le lyogel et le coagel. Cette différence ne peut plus être mise en évidence par la conductibilité électrique, en concentrations grandes de chlorure.

La contribution du savon à la conductibilité électrique dans le gel, comme nous avons déjà montré dans un autre travail,[13] est insignifiante en comparaison avec la contribution de l'électrolyte.

CONCLUSIONS

1. La solubilisation de l'*o*-crésol diminue en présence du chlorure de sodium et elle est d'autant plus réduite que la concentration du NaCl est plus grande.

2. La structure et la taille des micelles diffèrent de celle des solutions crésolées en l'absence du chlorure de sodium.

3. La structure du gel est aussi différente.

---

[13] E. Angelescu et S. Szasz, *Kolloid-Z.*, **90**, 302 (1940).

4. Le degré de solubilisation du crésol en présence du chlorure de sodium étant moindre, c'est l'effet de solvatation du savon avec du crésol qui compense l'effet de solubilisation du crésol dans la micelle de savon et même le dépasse à une concentration de crésol plus basse que dans le cas des solutions sans chlorure. En conséquence, le maximum de la conductibilité électrique se produit à une concentration de crésol moindre qu'en l'absence du chlorure de sodium. Ce déplacement du maximum est analogue avec celui constaté dans la présence d'une autre substance lyophobisante (acide gras libre).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 113–121 (1966)

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 123–129 (1966)

L'ÉTUDE DES CATALYSEURS SOLIDES POUR L'OXYDATION DES HYDROCARBURES. I

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE, DES ADJONCTIONS ALCALINES ET DU MILIEU OXYDANT OU RÉDUCTEUR SUR LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DU PENTOXYDE DE VANADIUM

I. V. NICOLESCU et ANTOANETA SUCEVEANU

Institut de Chimie Organique de l'Académie
Bucarest

Reçu le 25 mai 1965

Vu l'action promotrice du K_2O sur les catalyseurs d'oxydation à base de V_2O_5, les auteurs ont étudié l'influence de l'adjonction alcaline sur les propriétés structurelles et électroniques du V_2O_5.

L'étude poursuit comparativement la conductivité électrique du V_2O_5 pur et dopé avec K_2O, à un rapport de 1 mole V_2O_5/0,1 mole K_2O. Les déterminations ont été effectuées en air ou en hydrogène, dans l'intervalle de température de 260–500°, qui comprend le domaine d'utilisation pratique. L'analyse chimiques des oxydes initiaux et finaux a permis la corrélation de la conductivité électrique avec la modification de valence de V^{+5} a l'addition de l'ion K^+.

Les auteurs remarquent un accroissement appréciable de la conductivité électrique en présence de l'additif alcalin sans modifications essentielles dans la valeur de l'énergie d'activation de la conductivité. Ils constatent de même une corrélation entre l'augmentation de la conductivité électrique et la concentration des ions de vanadium, à valence inférieure.

Le pentoxyde de vanadium, semiconducteur type «n», est utilisé comme catalysateur d'oxydation des hydrocarbures, ainsi que du bioxyde de soufre.

Dans de tels processus, le milieu de réaction est constitué d'un réactant accepteur d'électrons (l'oxygène) et d'un autre, donneur d'électrons (la hydrocarbure ou le bioxyde de soufre), dont les catalyseurs peuvent établir des liaisons donneurs-accepteurs, où bien transférer des électrons d'une particule à l'autre.

Pendant la réaction, le catalyseur est soumis à une action oxydo-réductrice, suivie par des modifications structurelles dans le réseau du V_2O_5, avec l'apparition des niveaux donneurs, ions de vanadium, à valence inférieure.[1, 2] On considère que l'activité et la spécificité des catalyseurs de ce type sont déterminées ou beaucoup influencées par l'existence d'un équilibre entre les ions V^{5+} et V^{4+}.

Les adjonctions des ions étrangers peuvent déterminer également l'apparition de certaines combinaisons ou phases structurelles nouvelles.[3, 4] Des telles transformations électroniques et de phase, peuvent être largement appréciées en déterminant les propriétés électroniques du V_2O_5 où des catalyseurs à V_2O_5, par rapport à la température, ainsi qu'à la nature chimique du milieu de réaction.[5] En partant de ce fait, un grand nombre d'ouvrages examinent la corrélation entre la conductivité électrique et l'activité réelle du catalyseur, dans la réaction d'oxydation du benzène,[6] de l'oxylène,[7] de la naphtalène,[8] de l'alcool méthylique,[9] etc.

Dans la plupart des études publiées on précise : 1) l'activité des catalyseurs à V_2O_5 est déterminée par le rapport entre les ions de vanadium à valence différente ; 2) les additifs alcalins, surtout sous forme de sulfate ou d'hydroxyde de potassium, modifient la concentration des ions de vanadium à valence supérieure ; 3) on remarque parfois une corrélation entre la valeur de la conductivité électrique et l'activité des catalyseurs d'oxydation[10, 11] ; 4) le milieu de réaction modifie la composition des catalyseurs à vanadium sans préciser la corrélation avec la valeur de leur conductivité électrique.

Ayant en vue le développement continu du processus d'oxidation des hydrocarbures, nous avons entrepris des recherches dans le but de préciser l'influence des additifs et des composants du milieu de réaction, oxydant ou réducteur, sur l'état de valence et les propriétés électroniques du V_2O_5 ; de même, pour établir des nouvelles corrélations entre les propriétés physiques et l'activité de ces catalyseurs.

---

[1] J. K. Dixon et J. E. Longfield, „Catalysis" vol. VII, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960, p. 350.

[2] B. V. Spitzyn et L. G. Maidanovskaia, *Zhur. fiz. Khim.*, **33**, 180 (1959).

[3] G. K. Borescov, L. A. Kasatkina, V. V. Popovski et Yu. A. Balovnev, *Kinetika i Kataliz*, **1**, 229 (1960).

[4] G. K. Borescov, V. V. Illarionov, R. P. Ozerov et E. V. Kildiseva, *Zhur. obshchei Khim*, **24**, 23 (1960).

[5] J. J. Joffe et L. Yu. Margolis, « Les travaux du IIIe Congrès de Catalyse », Amsterdam (1964).

[6] G. Pop, *Studii și Cercetări St., Chim. Baza Cercetări St. Timișoara*, **8**, 138, 145 (1961) ; **9**, 97 (1962).

[7] D. J. Berets et H. Clark, "Advances in Catalysis", vol. IX, Academic Press, New York, p. 204, 1957.

[8] V. P. Usakov, G. P. Corneiciuc, V. A. Roiter et Yu. V. Jigailo, *Ukrain. Khim. Zhur.*, **23**, 191 (1957).

[9] L. G. Maidanovskaia, L. H. Kurina et V. A Belencova, *Kinetika i Kataliz*, **1**, 159 (1965).

[10] G. L. Simard, S. E. Steger, R. I. Arnott et L. H. Sigel, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1424 (1955).

[11] J. D. Butter et B. G. Weston, *J. Catalysis*, **2**, 8 (1963).

Dans ce but, on a étudié la variation de la conductivité électrique par rapport à la température, au milieu de réaction (oxygène ou hydrogène) et à l'état de valence de l'oxyde de vanadium.

Comme adjonction modifiante de la stœchiométrie du réseau de l'oxyde de base, on a utilisé le KOH en quantités relativement faibles, notamment 0,1 mole KOH per mole V_2O_5, afin d'éviter un excès d'ions alcalins, qui pourrait influencer l'adsorption des composants de réaction.

Corrélant aux moments et au milieu de réaction la composition chimique avec la variation de la conductivité électrique par rapport à la température, on peut apprécier le degré de réduction de l'oxyde de vanadium, ainsi que la dynamique du processus.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Comme matériel d'étude on a utilisé le V_2O_5 pur, préparé à partir du métavanadate d'ammonium par calcination sous courant d'air, pendant 2h à 350° et 4h à 500°. Le produit à adjonction de K_2O, a été obtenu par imbibition du métavanadate d'ammonium p.a. avec une solution de KOH 10%, suivie par décomposition du mélange résulté, dans les conditions thermiques mentionnées. Après tamisage dans un tamis à 4000 mailles/cm^2, les poudres obtenues ont été pastillées à pression ct.

La conductivité électrique a été déterminée sur les échantillons pastillés, en utilisant un réacteur en quartz, aux contacts de wolfram et aux électrodes de platine. Le contact entre la pastille et les électrodes a été maintenu par un système à arc. Les mesurements ont été effectués dans le domaine des $10^{-1}-10^{8}$ ohms, en utilisant comme instrument de nul un galvanomètre de sensibilité 10^{-9}. La température a été déterminée à l'aide d'un thermocouple Pt-PtRh.

Les déterminations de conductivité électrique en air ou en hydrogène ont été rapportées à la température et au temps. Les échantillons ont été stabilisés afin d'obtenir une valeur constante de la conductivité électrique.

La réduction des épreuves a été faite aux températures de 360°, 380°, 400° et 500°, dans un courant constant d'hydrogène, purifié et séché.

Les échantillons d'oxydes initiaux ainsi que ceux résultés après réduction dans les conditions extrêmes (360°; 500°) ont été analysés chimiquement, d'après la méthode indiquée par P. P. Mahovka.[12]

La composition chimiques des oxydes de vanadium étudiés est indiquée dans le tableau 1.

Tableau 1

Composition chimiques des oxydes de vanadium en différents milieux de réaction

Substance	Épreuve oxydée		Épreuve réduite					
			360°			500°		
	V^{5+}	V^{4+}	V^{5+}	V^{4+}	V^{3+}	V^{5+}	V^{4+}	V^{3+}
V_2O_5	99,5	0,5	94,4	5,6	0,0	0	25,2	74,8
$V_2O_5-K_2O$	93,3	6,7	86,2	1,8	12,0	0	18,9	81,1

---

[12] P. P. Mahovka, *Zavodskaya Lab.*, **23**, 533 (1957).

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans la Figure 1 et les diagrammes 1 et 2, on représente la variation en air et par rapport à la température de la conductivité électrique σ du pentoxyde de vanadium pur et à adjonction de K_2O. Les diagrammes sont représentés en coordonnées : $\log \sigma \div \frac{1}{T} 10^3$.

Dans les deux cas, la conductivité électrique augmente avec la température, dans l'intervalle de 260—500°. La variation de la conductivité électrique du V_2O_5 (courbe 1) est caractérisée par deux segments à une inflexion de 386° pour la température tandis que le système V_2O_5 -K_2O (courbe 2) est caractérisé par 3 segments à deux inflexions, à 360° et 435°. Les domaines de conductivité électrique dus aux deux types de défauts de réseau, les ions V^{4+} et K^+, sont ainsi mis en évidence.

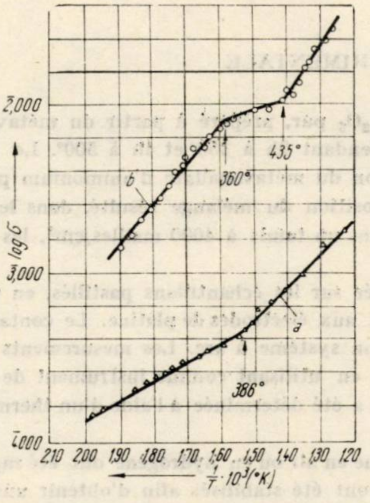


Fig. 1. — Variation de la conductivité électrique dans l'air, par rapport à la température ; *a*, V_2O_5 pur ; *b*, V_2O_5 — K_2O.

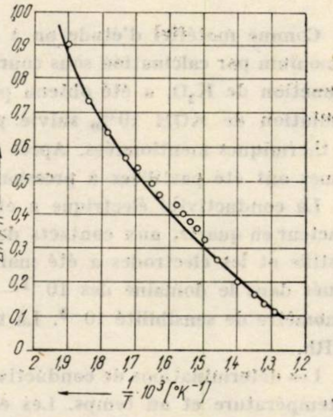


Fig. 2. — Variation relative de la résistance électrique à l'adjonction alcaline dans V_2O_5.

Nous remarquons que l'oxide de vanadium à adjonction de K_2O possède une conductivité électrique, d'environ un ordre de grandeur plus élevée que celle de V_2O_5 pur. L'ion de K contenu dans le réseau de V_2O_5 fournit des centres accepteurs, en faisant accroître la concentration d'ions de vanadium à valence inférieure (V^{4+}, eventuellement V^{3+}). En conséquence, la conductivité électrique augmente, dû à la présence du V^{4+}, ainsi qu'à l'abaissement de la concentration en oxygène, rapportée à la stœchiométrie du réseau. La température est un paramètre qui influence également la corrélation entre la valeur de la conductivité électrique et la concentration des ions de vanadium à valence inférieure.

La variation relative de la résistance électrique des échantillons contenant K_2O a été calculée par rapport au V_2O_5 pur, suivant la relation :

$$\frac{\Delta R}{R_t} = \frac{R_{V_2O_5} - R_{V_2O_5 + K_2O}}{R_{V_2O_5\,(260^\circ)}}$$

Les valeurs obtenues sont représentées dans la figure 2, dans le système : $\frac{\Delta R}{R_t} \div \frac{1}{T} \cdot 10^3$

Il résulte une représentation quasi linéaire qui relève la contribution de l'additif alcalin sur la variation de la résistance électrique, par rapport à la température.

L'influence de la température et de la réduction sur la non stœchiométrie du réseau de V_2O_5, ainsi que sur la modification de l'état de valence de l'oxyde initial, ressort évidemment des figures 3 et 4, dont on a représenté les isothermes de la conductivité électrique, aux températures de 360°, 380°, 400° et 500°, pour les échantillons traités à l'hydrogène pur.

Les déterminations de la conductivité électrique ont été effectuées jusqu'à une valeur constante en rapport avec le temps, lorsqu'on a considéré l'équilibre établi entre les concentrations d'ions de vanadium de valences différentes. La concentration en ions alcalins, ainsi que la pression de l'hydrogène, ont été maintenues constantes.

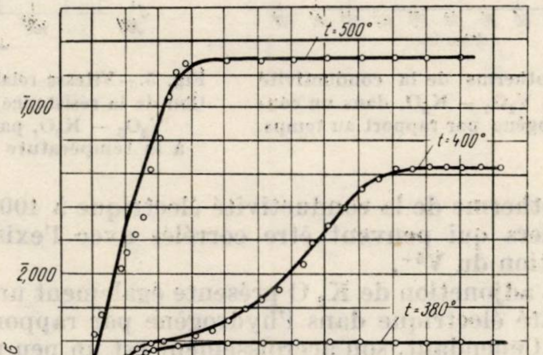


Fig. 3. — Isotherme de la conductivité électrique du V_2O_5 pur, dans un courant d'hydrogène par rapport au temps.

Dans le cas du V_2O_5 pur (Figure 3) la conductivité électrique en hydrogène augmente avec deux ordres de grandeur, pour une différence de température de 140°, entre 360–500°. L'analyse chimique de cet oxyde, après traitement à l'hydrogène, indique la diminution de la concentration de l'ion V^{5+} à 360°, jusqu'à sa disparition totale à 500°. A mesure que diminue la concentration en ions V^{5+}, la conductivité électrique de l'oxyde augmente. L'isotherme de la conductivité électrique à 400° (Figure 3) présente deux paliers qui peuvent être corrélés avec l'existence des deux étapes de réduction du V^{5+}.

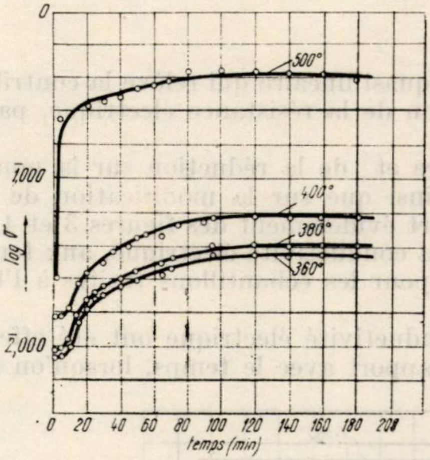


Fig. 4. — Isotherme de la conductivité électrique du V_2O_5 – K_2O, dans un courant d'hydrogène par rapport au temps.

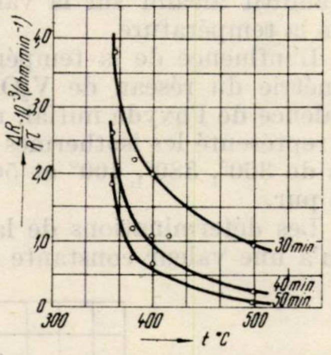


Fig. 5. — Vitesse relative de variation de la résistance électrique du V_2O_5 – K_2O, par rapport. à la température (τ=temps).

Le V_2O_5 à adjonction de K_2O présente également une augmentation de la conductivité électrique dans l'hydrogène par rapport à la température (Figure 4). Cependant, son accroissement est un peu plus faible — un ordre de grandeur.

Les isothermes des figures 3 et 4 sont utiles pour apprécier la dynamique de la réduction du V_2O_5 jusqu'à l'établissement de l'équilibre de concentrations en ions de vanadium, à différentes étapes de valence. La vitesse relative de la variation de la résistance électrique $\left(\frac{\Delta R}{\tau}\right)$ en hydrogène , par rapport à la température, pour l'oxyde de vanadium à adjonction de K_2O, est indiquée dans la figure 5.

Les énergies d'activation de la conductivité électrique du V_2O_5 et du $V_2O_5 + K_2O$, en air, dans l'intervalle de température caractéristique pour les réactions d'oxydation, sont 0,9 et 1,2 eV, valeurs suffisamment proches à l'énergie de vibration de la liaison d'oxygène, qui est 1 eV. [13]

---

[13] J. Scheve et E. Scheve, *Z. anorg. Chem.*, **333**, 143 (1964).

Tableau 2

Rapport entre le degré de valence du vanadium et l'énergie d'activation de la conductivité électrique (épreuves oxydées)

Épreuve	$t_1°$	$t_2°$	E eV	V^{5+} %	V^{4+} %
V_2O_5 pur	386	500	0,90	99,5	0,50
$V_2O_5-K_2O$	255	360	0,90	93,3	6,70
	360	435	0,30	93,3	6,70
	435	500	1,20	93,3	6,70

La présence des ions alcalins dans le réseau d'oxyde de vanadium modifie la valeur de la conductivité électrique sans modifier essentiellement l'énergie d'activation de la conductivité électrique, pour l'intervalle de température jusqu'à 360° et d'entre 435—500°. Il existe un domaine restreint de température, notamment entre 360—435°, dans lequel l'énergie d'activation de la conductivité électrique est minimum, à savoir 0,3 eV. Il est intéressant d'étudier différentes réactions d'oxydation dans cet intervalle de température.

Nos résultats expérimentaux mettent en évidence la corrélation entre la conductivité électrique, l'état de valence du vanadium et l'augmentation de la conductivité électrique, par adjonction en quantités faibles (0,1 mole K_2O/mole V_2O_5).

De même, on remarque le rôle de la température sur la transition $V^n \rightleftharpoons V^{(n-1)(+)}$ sous l'influence des ions K^+ et du milieu réducteur.

Un équilibre s'établit entre les concentrations d'ions à différents états de valence qui favorisent l'interaction électronique du catalyseur et des composants de réaction.

La température, la nature et la concentration des impuretés déterminent la composition d'équilibre des ions $V^{n(+)}$ et $V^{(n-1)(+)}$, qui semblent déterminer l'activité et la sélectivité de ces catalyseurs.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 123—129 (1966)

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 131–137 (1966)

CINÉTIQUE DE GÉLIFICATION DES SAVONS DE SODIUM AUX CHAÎNES HYDROCARBONÉES DE DIFFÉRENTES LONGUEURS

E. ANGELESCU et MINODORA RADU
Institut de Chimie Organique de l'Académie, Bucarest

Reçu le 3 juin 1965

On a étudié la cinétique de gélification du stéarate, du palmitate et du myristate de sodium 0,1 M, en mesurant la conductibilité électrique en fonction de la durée de gélification. Les valeurs obtenues pour les énergies d'activation des étapes de gélification diffèrent en rapport avec la longueur de la chaîne du savon et avec la température à laquelle se produit le phénomène.

Les propriétés et la structure des solutions de savon, en état de sol, ainsi qu'en état de gel ont été l'objet de nombreuses études. Toutefois le mécanisme de la gélification, la manière dont se produit le passage de la phase-sol, à la phase-gel, avec une structure qui s'est avérée être tridimensionnelle, ont été très peu étudiés.

Dans un cycle de travaux publiés dernièrement, E. Angelescu et coll. [1] ont étudié le phénomène de hystérésis de la turbidité, ainsi que certaines autres propriétés qui apparaissent lors de la gélification et du passage du stéarate de sodium 0,1 molal, de la phase-gel à la phase-sol.

On a ainsi, mis en évidence l'existence de trois étapes dans le processus de formation du gel :

— la première étape, qui correspond à la période d'induction, est caractérisée par l'apparition d'agrégats sous forme de lamelles ;

— la deuxième étape, celle de la gélification proprement dite, est caractérisée par la multiplication et la croissance des germes de cristallisation, l'apparition d'une structure fibrillaire à nombreux points de jonction cristallins, qui déterminent l'aspect spécifique de coagel du système formé ;

— la troisième étape du processus de gélification se distingue par l'apparition d'une structure plus compacte, à la suite d'un phénomène de récristallisation.

---

[1] E. ANGELESCU et O. HÖRER, *Studii şi Cercetări Chim. Acad.*, Bucarest, **3**, 387 (1960) ; 1, 69 (1961) ; **2**, 151 (1962) ; 3–4 377 (1962).

Nous avons essayé d'obtenir des informations supplémentaires, en ce qui concerne la cinétique de gélification du stéarate de sodium 0,1 molal ; ces informations pourraient être rattachées aux charges électriques du système au cours de ce processus, ainsi qu'aux modifications qui pourraient intervenir, en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée des savons. Dans ce but, on a étudié la variation de la conductibilité électrique pendant la gélification des solutions de stéarate, palmitate et myristate de sodium 0,1 M.

Pour caractériser le processus de gélification et pour obtenir des résultats reproductibles, nous avons maintenu tous les paramètres constants, pendant l'évolution du système, ayant comme unique variable, le temps.

Nous avons utilisé le procédé suivant : les solutions de savon indiquées ont été maintenues pendant 20 minutes à 70°C (T_i) dans un thermostate, le gel étant complètement fondu et la structure du sol étant donc stable. Après cet intervalle, les solutions ont été brusquement refroidies : on les introduit rapidement dans un thermostate à température basse, proche à la température de gélification de la solution du savon respectif.

On étudie l'évolution du système en mesurant la conductibilité électrique à 70°C et, par la suite, à la température de refroidissement. Les mesurements ont été faits dans des conditions isothermes, en rapport avec le temps de gélification, à des intervalles de maximum 10 minutes jusqu'à l'obtention d'une conductibilité à peu près constante.

Les températures de refroidissement (T_g) auxquelles on a étudié le processus de gélification des savons, ont été les suivantes :

— pour le stéarate de Na 0,1 M, $T_g = 52, 50, 49, 48$ et 46°
— pour le palmitate de Na 0,1 M, $T_g = 42, 40, 39, 38, 37$ et 35°
— pour le myristate de Na 0,1 M, $T_g = 30, 29, 28, 27, 25$ et 22°.

La précision des déterminations est de ± 0,5 %, à l'exception des valeurs se trouvant près du point d'inflexion des courbes, qui représentent la variation de la conductibilité électrique en fonction du temps de gélification ; pour ces valeurs l'erreur maximum est à peu près ± 1,5 %.

On a utilisé du stéarate de Na p.a. « Riedel de Haën », du palmitate de Na p.a. « Reanal » et du myristate de Na préparé à partir de l'acide myristique purum « Serva » et du NaOH p.a. « Merck ».

Comme solvant on a utilisé de l'eau conductométrique tridistillée.

La concentration des savons a été exprimée en moles par 1 kg de solution. Pendant les recherches la température a été maintenue constante avec une précision de ± 0,05°.

Pour mesurer la conductibilité électrique, on a utilisé la méthode Kohlrausch. L'installation est composée d'un générateur de courant alternatif à fréquence fixe « TESLA », un oscillographe cathodique « TESLA » — comme appareil à zéro —, une boîte à résistances « ULRICH », un pont de mesure à fil de constantan et une cellule de conductibilité d'environ 2 ml, électrodes de Pt platinés.

RÉSULTATS

Dans les figures 1, 2 et 3, on a représenté la variation de la conductibilité électrique, en fonction du temps d'évolution des systèmes, au moyen d'un brusque refroidissement de T_i à T_g. On remarque que l'allure des courbes est la même pour tous les savons étudiés.

En supposant que des modifications peuvent apparaître si l'on part de valeurs T_i différentes, nous avons étudié la gélification du stéarate et du myristate de Na, non seulement à partir de $T_i = 70°C$, mais aussi de $T_i = 64$, 60 et 56°.

On a toutefois remarqué que les valeurs de la conductibilité électrique sont très peu affectées. Voilà pourquoi les résultats obtenus dans ces cas-là n'ont plus été présentés.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Les recherches entreprises jusqu'à présent, recherches relatives au mécanisme de gélification, sont assez peu nombreuses : elles se réfèrent plutôt aux polymères et très peu aux savons. Ces recherches ont pu établir pourtant, de manière indiscutable, que, par analogie avec les processus de cristallisation, la gélification comprend deux étapes successives : en premier lieu, la formation des agrégats avec un certain degré d'arrangement des molécules et ensuite leur rattachement dans une structure spatiale continue. [2, 3, 4, 5]

Depuis longtemps déjà, les recherches concernant les solutions aqueuses de stéarate de Na [6] ont établi, à l'aide de l'ultramicroscope, que le gel formé possède une structure fibrillaire et qu'au-dessus de la température de gélification du stéarate de Na, apparaissent des particules lamellaires qui peuvent être immobilisées partiellement. Un nombre extrêmement grand de recherches ultérieures, basées particulièrement sur des études à rayons X, ont prouvé la structure microcristalline des coagels de savon.

Il a été mentionné dans l'introduction que E. Angelescu et coll.,[1] en étudiant la gélification du stéarate de sodium 0,1 molal ont remarqué, outre les deux phases établies à la gélification des polymères, une troisième que les auteurs ont attribué à la « recristallisation » du savon. D'ailleurs, ce phénomène a été mentionné aussi par G. V. Vinogradov. [7]

Les recherches que nous avons effectuées à l'aide de la conductibilité électrique, montrent — quelque soit la longueur de la chaîne hydrocarbonée du savon — l'existence de trois étapes de gélification. La mise en évidence de ces étapes nécessite toutefois une évolution lente du système, condition réalisée si l'on maintient le système dans les limites de températures proches à la température de gélification.

---

[2] I. M. Lipatov et N. F. Proşliacova, *Uspekhi Khim.*, **30**, 517 (1961).

[3] A. I. Iurjenco et G. Storoj, *Kolloid. Zhur.*, **22**, 376 (1960).

[4] D. Bourgoin et M. Joly, *Kolloid.-Z.*, **136**, 25 (1954).

[5] M. Joly, *Kolloid-Z.*, **174**, 142 (1961).

[6] R. Zsigmondy et W. Bachmann, *Z. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide*, **11**, 145 (1912).

[7] G. V. Vinogradov, *Uspekhi Khim.*, **20**, 533 (1951).

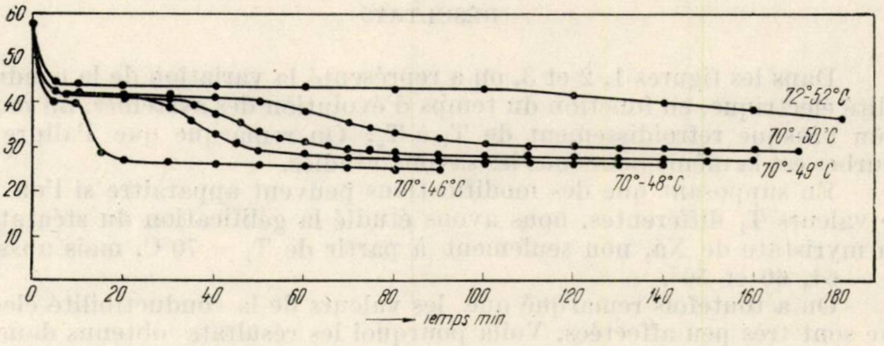


Fig. 1. — Stéarate de Na 0,1 M. $T_i = 70°$; $T_g = 52°$; 50° ; 49° ; 48° ; 46°.

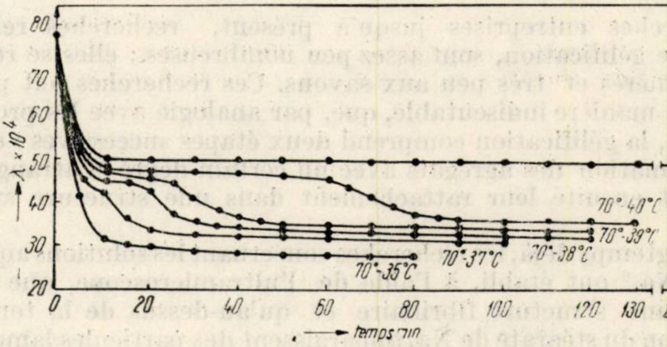


Fig. 2. — Palmitate de Na 0,1 M. $T_i = 70°$; $T_g = 42°$; 40° ; 39° ; 38° ; 37° ; 35°.

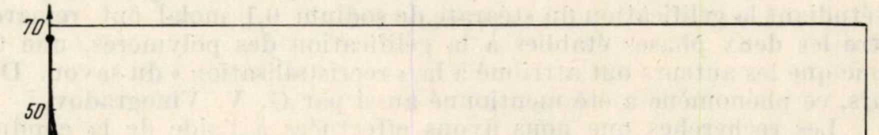


Fig. 3. — Myristate de Na 0,1 M. $T_i = 70°$; $T_g = 29°$; 28° ; 27° ; 25° ; 22°.

En conclusion, quelque soit la longueur de la chaîne hydrocarbonée — du moins pour les savons que nous avons étudiées — la gélification se produit, en général, selon le même mécanisme.

La première étape de formation des germes de cristallisation est caractérisée par une très petite variation de la conductibilité électrique, même après l'apparition des premiers points opaques, visibles à l'œil nu. Nous croyons que cela est dû au fait que la formation des premiers germes a lieu au début du processus surtout grâce à l'apparition des points de jonction qui affectent les groupements hydrophobes, les groupements ioniques n'étant point affectés. D'autre part, il se produit probablement l'immobilisation d'un si petit nombre de charges électriques, que nos déterminations ne sont pas à même de saisir ces effets.

La deuxième étape de gélification est caractérisée par la diminution évidente de la conductibilité électrique, diminution plus ou moins rapide, en fonction de la température de refroidissement (T_g) du système. La diminution enregistrée pourrait avoir l'explication suivante :

Lors de la multiplication et de la croissance des germes du gel respectif, ainsi que lors de la formation des liaisons entre les agrégats, les carboxyles des micelles, possédant des charges électriques, sont orientés dans le cristal ; il résulte donc, qu'un nombre toujours plus grand de ions sont immobilisés dans le réseau. Par conséquent, la conductibilité électrique diminue beaucoup.

La troisième étape, celle de recristallisation commence avec le changement de pente de la courbe (Figure 1, 2 et 3), changement qui marque le commencement de la diminution très lente de la conductibilité électrique. En admettant que la recristallisation se produit par un processus de distillation isotherme des plus petites unités structurelles du coagel,[8] le degré de dispersion du système diminue, mais si lentement, selon toute probabilité, qu'il est à peine saisi par la variation de la conductibilité électrique.

Nous remarquons qu'en augmentant successivement l'intervalle entre T_i et T_g, la durée des deux premières étapes de gélification se réduit graduellement ; il devient impossible de la mettre en évidence par la méthode que nous avons utilisée.

Le processus de gélification des polymères est analogue à la cristallisation et par conséquent, la cinétique de ce processus est déterminée par le nombre de collisions efficaces entre les particules. Par suite, une série d'auteurs ont calculé l'énergie d'activation de la gélification des solutions colloïdales, à partir de la relation d'Arrhenius.[2, 9-14]

---

[8] E. ANGELESCU et O. HÖRER, *Studii şi Cercetări Chim. Acad.*, Bucarest, **1**, 85 (1963).

[9] N. TANAKA et UTSUMI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 63 (1963).

[10] S. K. BOSE, S. P. MUSHRAN et S. GHOSH., *Kolloid-Z.*, **158**, 233 (1958).

[11] I. M. LIPATOV et S. I. MEERSON, *Kolloid-Z.*, **17**, 230 (1955).

[12] D. BOURGOIN et M. JOLY, *Kolloid-Z.*, **146**, 121 (1956).

[13] G. S. HATTIANGDI, *J. Colloid Sci.*, **3**, 207 (1948) ; *Chem. Abstr.*, **42**, 6203 (1948).

[14] M. PRASAD, G. S. HATTIANGDI et G. V. VISHVANATH, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **21**, 56 (1945).

Ayant vu que, dans le cas des savons étudiés par nous, se forment des coagels à structure cristalline, nous considérons que la gélification des systèmes discutés ci-dessus peut être caractérisée du point de vue énergétique par l'évaluation de l'énergie d'activation. C'est ainsi qu'apparaît également la possibilité de comparer entre eux, les processus de gélification des différents savons.

En tenant compte du fait que la vitesse de gélification est étroitement liée à la température, on a calculé l'énergie d'activation de la même manière que celle utilisée antérieurement.[15]

On a considéré la vitesse de gélification en fonction du temps (t_g) où le système est devenu rigide et où la conductibilité ne varie plus sensiblement. La vitesse de gélification de la première étape a été examinée par rapport à la durée de la période d'induction (t_i).

On a calculé l'énergie d'activation, E_i, qui correspond à t_i.

L'énergie d'activation de la gélification proprement dite, E_g, a été calculée par trois méthodes :

a) en fonction du temps t_g, considéré à partir de zéro minutes jusqu'au moment où la conductibilité du système, devenu rigide, ne varie plus sensiblement ;

b) en fonction du temps — dans le point d'inflexion de la courbe (t_x) — dont on a soustrait la durée de la période l'induction ($t_x - t_i$) ;

c) en fonction de (t_g — t_i).

Dans le tableau 1, on a inscrit les valeurs E_i et E_g, qui représentent la moyenne des valeurs obtenues par les trois méthodes de calcul.

Tableau 1

L'énergie d'activation

Substance	T°	E_i cal./mol.	E_g cal./mol.
Stéarate de Na	46–52	$-8{,}3 \times 10^4$	
	46–50		$-7{,}8 \pm 0{,}7 \times 10^4$
Palmitate de Na	35–39	$-6{,}6 \times 10^4$	
	39–42	$-14{,}1 \times 10^4$	
	35–39		$-4{,}2 \pm 0{,}6 \times 10^4$
	39–40		$-10{,}2 \pm 2{,}3 \times 10^4$
Myristate de Na	25–28	$-7{,}4 \times 10^4$	
	28–29	$-18{,}9 \times 10^4$	
	22–27		$-4{,}6 \pm 0{,}4 \times 10^4$
	27–29		$-17{,}3 \pm 1{,}1 \times 10^4$

Il est intéressant de relever que l'énergie d'activation de la gélification diffère selon la température à laquelle se produit la gélification. D'ailleurs, cela a été mentionné dans les recherches antérieures concernant les courbes de refroidissement du stéarate de Na 0,1 molal,[15] ainsi que la gélification de la gélatine.[9]

---

[15] E. Angelescu et O. Hörer, *Studii şi Cercetări Chim. Acad.*, Bucarest, 3–4, 325 (1962).

On remarque qu'aux températures proches de la témperature de gélification, l'énergie d'activation de la première étape de gélification augmente avec le décroissement de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du savon, c'est-à-dire avec l'accentuation du caractère lyophile. Aux températures basses, l'énergie d'activation est pratiquement la même, indifféremment de la nature du savon.

Pendant la deuxième étape — celle de la gélification proprement dite — on remarque la même augmentation de l'énergie d'activation avec la diminution de la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

L'augmentation des énergies d'activation du palmitate et du myristate de Na — aux températures élevées — pourrait être attribuée aux difficultés pour la formation des structures qui s'accroissent en rapport avec la température ; pour mieux comprendre ce fait, il suffit de se rappeler que la viscosité du milieu de dispersion diminue et que l'agitation thermique augmente, lorsque la température est élevée.

CONCLUSIONS

Les recherches concernant la cinétique du processus de gélification du stéarate, du palmitate et du myristate de Na, par la variation de la conductibilité électrique en fonction du temps, ont mené aux conclusions suivantes :

1) La conductibilité électrique permet de mettre en évidence les trois étapes de la gélification, étapes établies antérieurement pour le stéarate de sodium, par l'étude de quelques autres propriétés.

2) Indifféremment de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du savon, l'allure des courbes de la conductibilité électrique en fonction du temps, qui indique l'existence des trois étapes de gélification, est la même.

3) La formation des premiers germes de cristallisation a lieu, probablement, par l'apparition des points de jonction qui affectent les groupements hydrophobes ; les groupements ioniques n'étant, pratiquement, point affectés.

4) Aux températures voisines de la température de gélification, l'énergie d'activation des savons étudiés augmente au fur et à mesure que la longueur de la chaîne hydrocarbonée du savon diminue.

5) La gélification du palmitate et du myristate de Na nécessite une plus grande énergie d'activation à mesure que la température augmente et ceci probablement à cause des difficultés plus grandes concernant la formation des structures.

Revue Roumaine de Chimie, 11, 131–137 (1966)

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 139 – 150 (1966)

ÜBER ABSORPTIONSSPEKTREN VON SUBSTITUIERTEN 2,4-DIARYLAMINO-6-CHLOR-s-TRIAZINEN

J. REICHEL, A. BALINT und A. DEMIAN

Aus der Forschungsstelle der Akademie der Sozialistischen Republik Rumänien, Timişoara

Laboratorium für Farbstoffe und Zwischenprodukte

Eingegangen am 22. Mai 1965

Es wird über Absorptionsspektren von 2,4-Diarylamino-6-chlor-s-triazinen berichtet. Aus dem Verlauf der π-π^*-Banden und im Vergleich mit den Absorptionsspektren geeigneter Verbindungen aus den Phenylamin- und Diphenylaminreihen, wird die zum Teil verschieden geartete Wechselwirkung der verbindenden —NH-Gruppe einerseits mit dem aromatischen und anderseits mit dem heterocyclischen Anteil, durch die abweichende Bindungsbastardisierung in den benachbarten cyclischen Kernen begründet. Die isolierende Wirkung der —NH-Gruppe in diesen Verbindungen wird auch an einem unsymmetrischen s-Triazinfarbstoff überprüft.

EINLEITUNG

Über das chemische und spektroskopische Verhalten des 1,3,5-Triazins und seiner Derivate liegt ein umfangreiches Forschungsmaterial vor.

Der grundlegende Charakter des s-Triazins ist aromatisch. [1] Das Abwechseln von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen im Sechsring bedingt allerdings gewisse Besonderheiten. Infolge der größeren Elektronegativität des Heteroatoms und der einsamen Elektronenpaare an den Stickstoffatomen, wird die gleichmäßige Verteilung der π-Elektronen im Sechsring gestört [2] und die chemische Stabilität der Molekel, z.B. gegen die Hydrolyse [3] vermindert, während die Kristallstruktur Abweichungen von der regulär-hexagonalen Atomanordnung [4] zeigt und die beobachteten CNC-Winkel 113,2° betragen. [5] Die Abweichung von der reinen sp^2-Bastardisierung und die gestörte gleichmäßige Verteilung des π-Elektronensystems im Heterocyclus äußert sich spektroskopisch, in einer kurzwelligen Verschiebung der $\Pi \rightarrow \Pi^*$-Bande von $\lambda_{max} = 254$ mμ (log $\varepsilon = 2{,}35$) des Benzols auf $\lambda_{max} = 221$ mμ (log $\varepsilon = 2{,}33$) des s-Triazins (in Methanol); während die einsamen Elektronenpaare der Stickstoffatome eine $n \rightarrow \pi^*$-Anregung bei $\lambda_{max} = 267$ mμ (log $\varepsilon = 2{,}89$) ermöglichen.[6, 7] Es wird als bewiesen angesehen, daß der s-Triazinring in angeregtem Zustand zu einem gewissen Grade uneben ist.[5, 8] Durch Substitution ergeben sich charakteristische Verschiebungen der Absorptionsbanden, die auch von der Gestaltung der Molekelsymmetrie beeinflußt werden. Die langwellig verschobene $\pi \rightarrow \pi^*$-Bande, die auch an Intensität gewinnt, kann hierbei die $n \rightarrow \pi^*$-Bande überlagern, welche letztere Bande im allgemeinen weniger verändert wird.

---

[1] Ch. Grundmann und A. Kreutzberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 632 (1954).

[2] W. Ruske, *Chem. Technik*, **1954**, 644.

[3] H. A. Staab, „Einführung in die theoretische organische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1959, a) S. 146, b) S. 567.

[4] P. J. Wheatley, *Acta Crist.*, **8**, 224 (1955); zitiert nach 3 a).

[5] S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1269. L. Goodman, *J. Mol. Spectroscopy*, **6**, 109 (1961).

Das Absorptionsspektrum des Cyanurchlorids ist bekannt.[9] Gegenüber der Absorption des s-Triazins verschiebt sich hier (in Methanol) die $\pi \rightarrow \pi^*$-Bande (^1L_b) langwellig auf 238 mμ (log $\varepsilon = 2{,}29$) wobei ihre Intensität infolge der nicht weiter gestörten Molekelsymmetrie nur wenig verändert wird, während die $n \rightarrow \pi$-Bande schwach bleibt und nach kürzeren Wellen ($\lambda_{max} = 250$ mμ) wandert. Der Ersatz eines Chloratoms im Cyanurchlorid durch die Aminogruppe führt jedoch zur Beseitigung der trigonalen Symmetrie der Molekel. Die $\pi \rightarrow \pi^*$-Bande (^1L_b) wird, unter gleichzeitigem Anwachsen der Intensität, langwellig verschoben ($\lambda_{max} = 262$ mμ, log $\varepsilon = 3{,}3$, in Äthanol), während die $n \rightarrow \pi^*$-Bande überdeckt wird. Im 2,4-Diamino-6-chlor-s-triazin unterscheidet sich die $\pi \rightarrow \pi^*$-Bande ($\lambda_{max} = 256$ mμ, log $\varepsilon = 3{,}51$, in Äthanol) im wesentlichen nur durch die entsprechend erhöhte Intensität von dem vorher erwähnten Absorptionsverlauf. Durch den Ersatz aller Chloratome im Cyanurchlorid mit Aminogruppen, im Melamin wird die trigonale Symmetrie der Molekel wiederhergestellt, und die erwähnte $\pi \rightarrow \pi^*$-Bande kurzwellig und zugleich hypochrom verschoben.

In der vorliegenden Arbeit wurden Absorptionsspektren von 2,4-Diarylamino-6-s-triazinen untersucht, um vor allem aus dem Verlauf der $\pi \rightarrow \pi^*$-Banden zu ersehen, ob eine Beeinflussung dieser Bande über die —NH-Gruppe durch Phenyl- und *p*-substituierte Phenylgruppen in Erscheinung tritt; sowie um dadurch neue Einblicke in das Verhalten des s-Triazinringes,[10, 23] ebenso der Imingruppe,[11, 18] als Trennungskomponente in der Synthese von unsymmetrischen Farbstoffen zu gewinnen.

---

[6] H. F. Hameka und A. M. Liquori, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1262 (1956).

[7] R. C. Hirt, F. Halverson und R. G. Schmitt, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1148 (1954).

[8] K. K. Innes, J. A. Merrit, W. C. Tincher und S. G. Tilford, *Nature*, **187**, 500 (1960); zitiert nach L. Goodman, *J. Mol. Spectroscopy*, **6**, 109 (1961).

[9] I. M. Klotz, T. A. Askounsi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 801 (1947); G. W. Costa, R. C. Hirt, D. J. Salley, *J. Chem. Phys.*, **18**, 434 (1950); F. Halverson und R. C. Hirt, *J. Chem. Phys.*, **19**, 711 (1951).

[10] M. Matter, Dissertation, ETH, Zürich, 1936, 57—67; J. Reichel und A. Demian *Studii şi Cercet., Şti., Chim., Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **7**, 91 (1960).

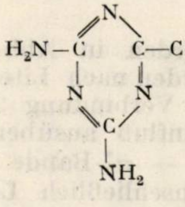
[11] J. Reichel und A. Balint, „Festschrift Traian Săvulescu", Ed. Acad., Bukarest, 1959, S. 1149.

SPEKTROSKOPISCHE BESTIMMUNGEN

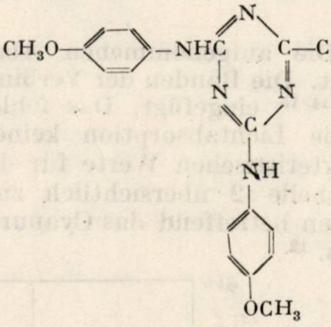
Zu spektroskopischen Vergleichen wurden die in Tabelle 1 angeführten Verbindungen herangezogen. Die Substanzen 3, 4 und 6 wurden nach Literaturangaben[10, 12, 13] hergestellt.

Tabelle 1

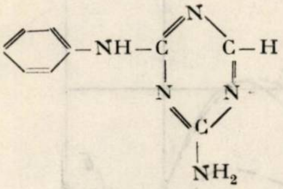
1.



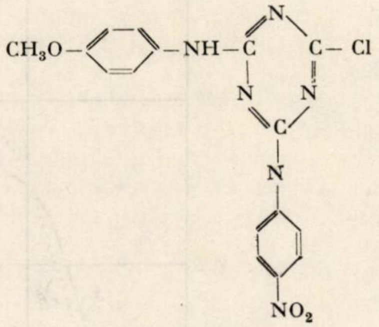
4.



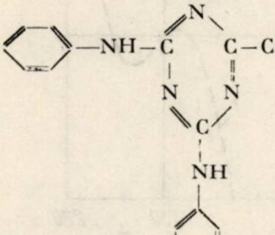
2.



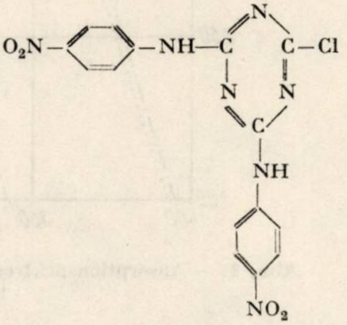
5.



3.



6.



---

[12] Mitsuhiro Goi, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi*, **18**, 327–331 (1960); *Chem. Abstr.* **54**, 19702^h (1960); N. V. Koslova, D. F. Kutepov, D. N. Hohlov und A. I. Krymova, *Zhur. obshchei Khim.*, **33**, 3303–3309 (1963).

Die Verbindung 5,2-(4′-Methoxyphenylamino)-4-(4″-nitrophenylamino)-6-chlor-s-triazin ist neu. Sie wurde durch die Einwirkung von 4-Nitranilin auf das bekannte[13] 2,4-Di-chlor-4-(4′methoxyphenylamino)-s-triazin, unter Erwärmen auf 40° in wäßriger Acetonlösung in Gegenwart von Natriumkarbonat, hergestellt. Die aus Xylol umkristallisierten gelblichen Kristalle schmolzen bei 295—296°.

Die spektroskopischen Bestimmungen wurden mit einem Universal-Spektrophotometer, Zeiss VSU 1 durchgeführt. Die Konzentration der äthanolischen Lösungen war um $3{,}5 . 10^{-5}$ Mol/l.

Die aufgenommenen Absorptionskurven werden in Abb. 1 dargestellt. Die Banden der Verbindungen 1 und 2 wurden nach Literaturangaben[14, 15] eingefügt. Das fehlende Chloratom in Verbindung 2 würde auf die Lichtabsorption keinen wesentlichen Einfluß ausüben.[16] Die charakteristischen Werte für die längstwellige π → π*-Bande wurden in Tabelle 2 übersichtlich zusammengestellt, einschließlich Literaturangaben betreffend das Cyanurchlorid[7] und das 2-Amino-2.4-di-chlor-s-triazin.[12]

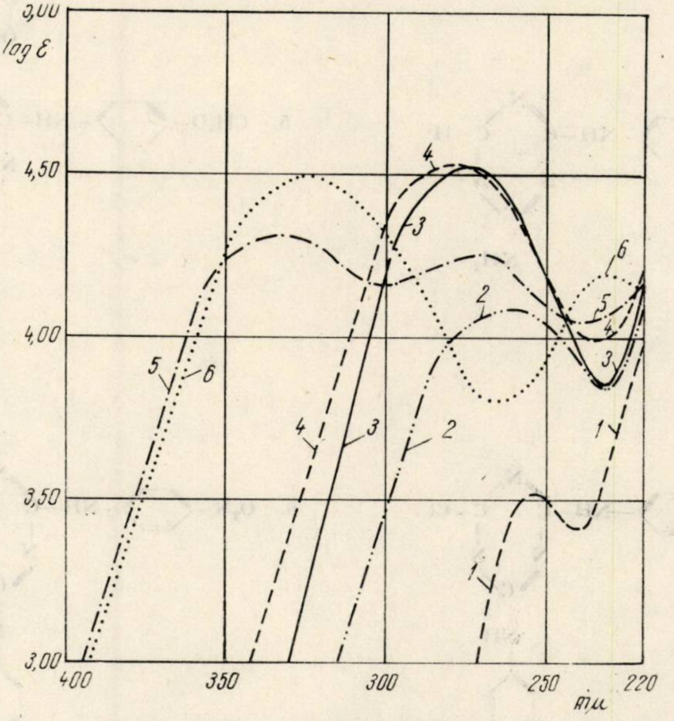


Abb. 1. — Absorptionspektren von substituierten s-Triazinverbindungen, laut Tabelle 2.

---

[13] C. N. Wolf, Ethyl Corporation, USA Pat. 2 720 480, 1956; *Chem. Abstr.*, **50**, 13101^{h} (1956).

[14] R. C. Hirt und D. J. Salley, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1181 (1953).

[15] G. G. Overberger und S. L. Schapiro, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1855 (1954).

[16] S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1240; **1960**, 219.

Tabelle 2

Substanz Nr.	Verbindung	längstwellige $\pi \rightarrow \pi^*$-Bande λ_{max} in mμ (log ε_{max})
	2,3,6-Tri-chlor-s-triazin (Cyanurchlorid)	221 (2,33)
	2-Amino-4,6-di-chlor-s-triazin	262 (3,30)
1	2,4-Di-amino-6-chlor-s-triazin	256 (3,51)
2	2-Amino-4-phenylamino-s-triazin	261 (4,09)
3	2,4-Di-phenylamino-6-chlor-s-triazin	271 (4,43)
4	2,4-Di-(4′-methoxyphenylamino)-6-chlor-s-triazin	279 (4,49)
5	2-(4′-Methoxyphenylamino)-4-(4″-nitrophenylamino)-6-chlor-s-triazin	330 (4,30) und 270 (4,26)
6	2,4-Di-(4′-nitrophenylamino)-6-chlor-s-triazin	323 (4,49) und 225 (4,23)

Der Vergleich der Absorptionsbanden in Abb. 1 läßt erkennen, daß die Phenylierung einer Aminogruppe in Verbindung 1, eine langwellige Verschiebung der Bandenlage und eine sehr bedeutende Erhöhung der Absorptionsintensität bewirkt. Die Phenylierung auch der zweiten Aminogruppe (Verbindung 3) ergibt eine weitere und entsprechende bathochrome Verschiebung der Bande und beinahe eine Verdoppelung der Extinktion gegenüber der der mono-arylierten Verbindung 2. Die Absorptionsbande der Verbindung 4, mit Methoxygruppen in den *p*-Stellungen der beiden Phenylkerne, unterscheidet sich nur geringfügig von der der Verbindung 3. Wie der Absorptionsverlauf der Verbindung 6 zeigt, ergeben Nitrogruppen in den *p*-Stellungen der beiden Phenylkerne dagegen eine sehr erhebliche langwellige Verschiebung der ebenfalls sehr intensiven Bande. Das Absorptionsbild der Verbindung 5, mit Methoxygruppe in der *p*-Stellung des einen und mit Nitrogruppe in der *p*-Stellung des anderen Phenylkerns, läßt eine sehr gute Additivität der Absorptionsbanden 4 und 6, sowohl hinsichtlich der Bandenlage als auch der Absorp-

Tabelle 3

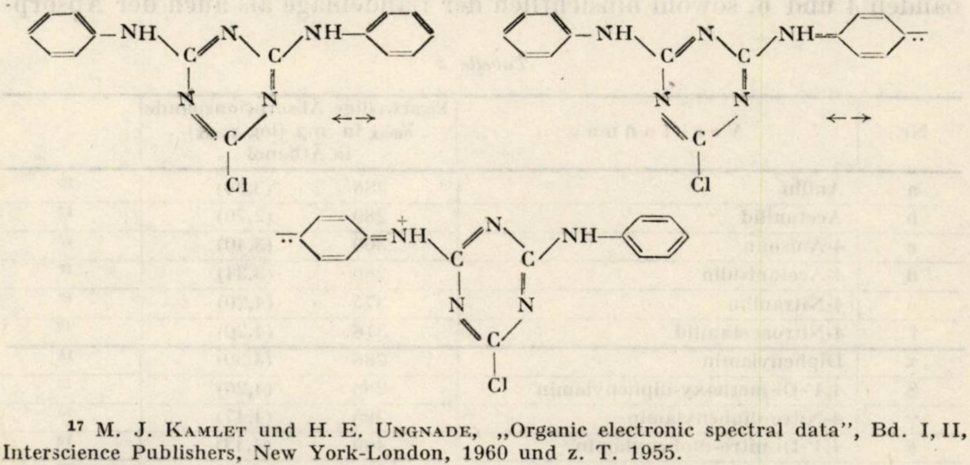
Nr.	Verbindung	lägstwellige Absorptionsbande λ_{max} in mμ (log ε_{max}) in Äthanol	
a	Anilin	286 (3,30)	[17]
b	Acetanilid	280 (2,70)	[17]
c	4-Anisidin	300 (3,40)	[17]
d	4-Acetanisidin	280 (3,34)	[17]
e	4-Nitranilin	375 (4,20)	[17]
f	4-Nitroacetanilid	316 (4,20)	[17]
α	Diphenylamin	286 (4,30)	[18]
β	4,4′-Di-methoxy-diphenylamin	286 (4,26)	[13]
γ	4-Nitro-diphenylamin	395 (4,47)	[18]
δ	4,4′-Di-nitro-diphenylamin	400 (4,43)	[18]
ε	4-Methoxy-4′-nitrodiphenylamin	400 (4,41) und 257 (4,09)	[18] [18]

tionsintensitäten, somit eine sehr weitgehende Isolierung der Randchromophore, erkennen.

In Tabelle 3 werden, zum weiteren Vergleich, die längstwelligen charakteristischen Absorptionswerte der Randchromophore, [17] sowie die der entsprechend substituierten Diphenyl-aminverbindungen, [18] zusammengefaßt. Es fällt die weitgehende Übereinstimmung der Absorptionsmaxima der acylierten Verbindungen mit denen der entsprechenden Triazinverbindungen auf; desgleichen die überaus stark angewachsene Intensität der Absorption in den Triazinverbindungen 3 und 4, sowie im Gegensatz hierzu die nahezu additive Intensitätszunahme in der Triazinverbindung 6, also mit Acceptorgruppen in den *p*-Stellungen der Phenylkerne, gegenüber den Extinktionen der entsprechenden acylierten Randchromophore (die Verbindungen, b, d, und f). — Der Vergleich der Triazinverbindungen mit den entsprechenden substituierten Diphenylaminverbindungen läßt eine weitgehende Parallelität des Absorptionsverhaltens nebst bestimmten Verschiedenheiten gut erkennen. Methoxygruppen in den *p*-Stellungen der Phenylkerne (Verbindung β) beeinflussen auch hier nur unwesentlich das Absorptionsbild des Diphenylamins (Verbindung α). Demgegenüber bewirken Nitrogruppen in den *p*-Stellungen der Phenylkerne (Verbindungen γ und δ) eine weit erheblichere langwellige Verschiebung der Absorptionsbande als in der Triazinverbindung 6, während die Absorptionsintensitäten ordnungsgemäß übereinstimmen. Das Absorptionsbild der unsymmetrischen Verbindung hat auch in der Diphenylaminreihe (ε) einen additiven Charakter.

THEORETISCHE ASPEKTE

In der Triazinverbindung 3 äußert sich die Verlängerung des Konjugationssystems um die Phenylgruppen



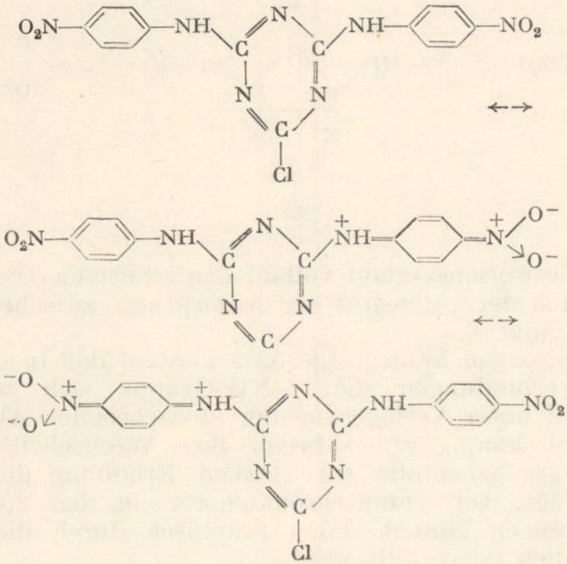
---

[17] M. J. Kamlet und H. E. Ungnade, „Organic electronic spectral data", Bd. I, II, Interscience Publishers, New York-London, 1960 und z. T. 1955.

[18] J. Reichel, A. Balint, A. Demian und W. Schmidt, *Rev. Chim. Acad.* **7**, 1203 (1962).

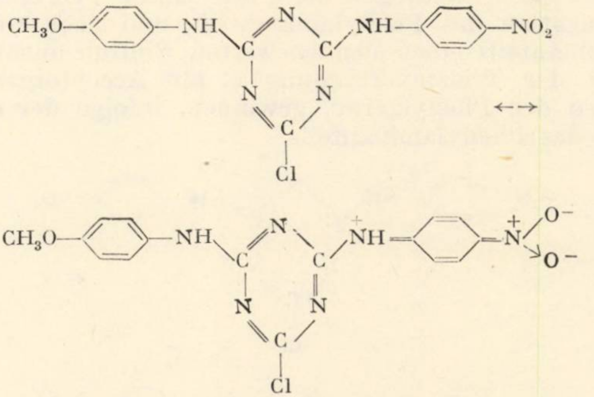
durch eine mäßige bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums (256 → 273/280 mμ), sowie durch die Verzehnfachung der Absorptionsintensität ($\log \varepsilon = 3{,}51 \rightarrow 4{,}52$). Die Wechselwirkung mit dem Triazinring gibt zu keiner sichtbaren Veränderung der Bandenlage Anlaß; auch wäre sie offenbar von der erwähnten Phenylaminbande überlagert. Sie trägt indessen, infolge der weiter gelockerten Übergangsverbote, wesentlich zu der überaus starken Erhöhung der Absorptionsintensität bei. Interessant ist ein Vergleich mit ähnlichen Werten beim Übergang von Anilin zu Diphenylamin (Tabelle 3, a → α).

Wie die nur geringfügig erhöhten Werte zeigen, können Donorgruppen in den *para*-Stellungen der Phenylkerne (Verbindung 4) weder auf die Konjugation des Phenylaminanteils und noch weniger auf die des Triazinaminanteils einen nennenswerten Einfluß ausüben.



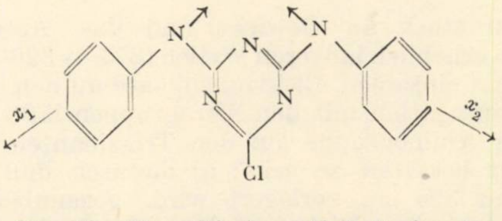
In Falle der Triazinverbindung 6, mit Acceptorgruppen in den *para*-Stellungen der Phenylkerne, gewinnen, infolge der durchgehenden Konjugierung des Phenylaminanteils polare Strukturen stark an Gewicht, und das Absorptionsmaximum verlagert sich nach erheblich längeren Wellen (273 → 326 mμ). Die kräftige Beanspruchung der einsamen Elektronenpaare an den Amino-Stickstoffatomen in der Konjugation mit den Nitrogruppen läßt erwarten, daß der Einfluß selbst der Aminogruppe auf den Triazinanteil stark vermindert wird. Dies scheint bestätigt zu sein: a) dadurch daß das Absorptionsmaximum nur auf 326 mμ verlagert wird, gegenüber bei 395 mμ im 4-Nitrodiphenylamin und gleichzeitig besonders nahe zum Absorptionsmaximum des 4-Nitroacetanilids, das bei 316 mμ liegt; b) dadurch daß die Absorptionsintensität in diesem Falle sich nahezu additiv aus den Intensitäten der Randchromophore (Verbindungen e und f) ergibt und jedenfalls keine zusätzliche Erhöhung erfährt; c) und schließlich dadurch, daß in diesem Falle bei 230 $m\mu$ ($\log \varepsilon = 4{,}17$) ein intensives Absorptionsmaximum erscheint. Diese Bande dürfte im wesentlichen dem verbleibenden Monochlortriazinsystem zugeordnet werden, während die verhältnismäßig große Intensität dieser Absorption vor allem den Zusammenhang mit den beiden polaren Randkomponenten, aber auch die noch betontere molekulare Unsymmetrie des Triazinringes zum Ausdruck bringen dürfte.

In der unsymmetrischen Triazinverbindung 5



bestätigt der Absorptionsverlauf vollauf den additiven Charakter sowohl der Lage als auch der Intensität der Absorption, zwischen den Triazinverbindungen 4 und 6.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß in den 2,4-Diarylamino-s-triazinverbindungen die —NH-Gruppe sich mit dem aromatischen Anteil unter Verlagerung der anwachsenden Absorption nach längeren Wellen konjugiert, während ihre Wechselwirkung mit dem s-Triazinanteil gegebenenfalls zur starken Erhöhung der Absorptionsintensität beiträgt. Die Hauptchromophoren in den 2,4-Diarylamino-s-triazinverbindungen können daher graphisch durch die Vektoren x_1 und x_2 anschaulich dargestellt werden:



Den Grund für die Verschiedenartigkeit in der Wechselwirkung der —NH-Gruppe mit dem benachbarten Ringsystem erblicken wir im wesentlichen darin, daß die Konjugation der —NH-Gruppe mit dem s-Triazinring, wegen der Abweichung von der reinen sp-Bastardisierung im Heterocyclus, teilweise anders geartet ist als die Konjugation derselben Gruppe mit dem Phenylkern.

Die Bedingungen für die p-π-Konjugation mit aromatischen Systemen sind gut bekannt. Das einsame Elektronenpaar der an den Phenylkern gebundenen —NH-Gruppe besitzt die Fähigkeit mit den π-Elektronen des aromatischen Kerns weitgehend in Wechselwirkung zu treten, weil die günstige Ladungsverteilung in dieser Gruppe — im wesentlichen in der Ebene des Phenylkerns liegend, mit einer trigonalen sp^2-Bastardisierung am Stickstoffatom und den Eigenfunktionen der einsamen p_z-Elektronen parallel zu denen der π-Elektronen, also senkrecht zur Ringebene gerichtet — eine beinahe maximale Überlappung gestattet.[3b] Die ebene Lage der Aminogruppe, die im Ammoniak und den aliphatischen Aminen pyramidal angeordnete —NH-Bindungen haben, wird bekanntlich,[3b] wie es verschiedentlich gezeigt wurde,[19] unter Aufwendung von etwa 6 Kcal/Mol erzwungen und durch den Gewinn an Mesomerieenergie (36 Kcal/Mol im Benzol) in den aromatischen Aminen erleichtert, wenn auch nicht vollständig erreicht.[20]

Wie bereits eingangs erwähnt, im Falle des s-Triazins gibt es infolge der größeren Elektronegativität der Heteroatome, eine Abweichung von der reinen sp^2-Bastardisierung, der beobachtete Valenzwinkel CNC ist 113,2° und im Anregungszustand ist der Ring zu einem gewissen Grad uneben. Hinzu kommt noch die weitgehend gestörte molekulare Symmetrie, in den 2,4-Diarylamino-6-chlor-s-triazinen. Infolgedessen muß die Wechselwirkung der —NH-Gruppe mit dem s-Triazinring, zum Teil, einen anderen Aspekt haben als die Wechselwirkung mit dem aromatischen Kern.

Es sei hier noch an eine von uns bereits früher gemachte Feststellung[11] hingewiesen, wonach die —NH-Gruppe, selbst zwischen zwei aromatischen Systemen gelegen, sich bevorzugt nach der energetisch günstigeren Seite konjugiert, während ihre Wechselwirkung mit der anderen Seite dann entsprechend weniger in Erscheinung tritt.

UNSYMMETRISCHE 2,4-DIARYLAMINO-s-TRIAZIN-FARBSTOFFE

Um praktische Aspekte der gewonnenen Erkenntnisse zu prüfen, greifen wir von den zahlreichen synthetisch hergestellten[21] Verbindungen den bekannten 2,4-Diarylamino-6-chlor-s-triazin-Farbstoff[23] III heraus.

Synthese, Reinigung und papierchromatographische Kontrolle dieses Farbstoffs III, sowie des als chromophore Randkomponente verwendeten gelben Azofarbstoffs I und des blauen Antrachinonfarbstoffs II, haben wir bereits früher beschrieben[12, 22] (Siehe Tabelle 4).

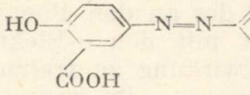
---

[19] C. C. Cleeton und N. H. Williams, *Phys. Rev.*, **45**, 234 (1934); R. R. Newton und L. H. Thomas, *J. Chem. Pkys.*, **16**, 310 (1948); zitiert nach 3 b).

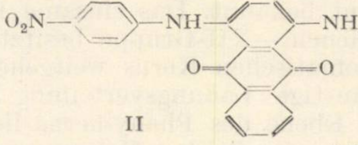
[20] R. Linke, *Z. phys. Chem.*, **B 46**, 261 (1940); B. M. Wepster, *Rec. Trav. chim.*, **72**, 661 (1953); zitiert nach 3 b).

[21] J. Reichel und A. Demian, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti.*, **3**, 15 (1956); **5**, 67 (1958); **7**, 99 (1960).

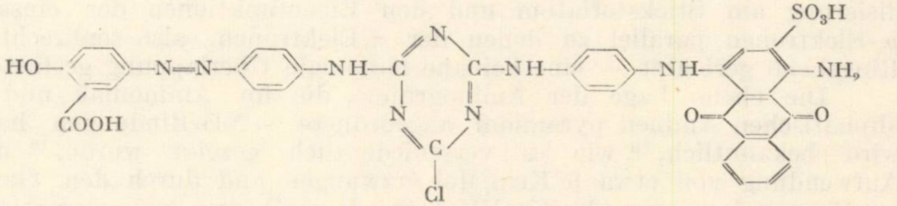
Tabelle 4



I



II



III

Der Triazinfarbstoff ergibt grüne Lösungen bei allen pH-Werten und grüne Färbungen auf Baumwolle und Wolle, die sich durch reine Farbtöne (C. I. Nr. 17/18)[23] und, besonders auf Baumwolle durch hohen Glanz auszeichnen. Der Triazinkern trägt ein austauschbares Chloratom, so daß die Ausfärbung auch nach der Arbeitsweise für reaktive Farbstoffe durchgeführt werden konnte, wobei die bekannten Pyridin- und Dimethylformamid-Proben als Beweis angesehen wurden.[22]

Um entsprechende Vergleichsmöglichkeiten zu haben, bestimmen wir[22] außer der Absorption des grünen Triazinfarbstoffs III auch die des als chromophore Randkomponente verwendeten gelben Azofarbstoffs I und des blauen Anthrachinonfarbstoffs II, sowie der Farbstoffmischung I + II, für welche letztere die Absorptionswerte auch berechnet wurden.

Die gemessenen Absorptionsspektren werden in Abbildung 2 dargestellt, während die charakteristischen Absorptionswerte in Tabelle 5 übersichtlich zusammengefaßt sind.

Tabelle 5

	wäßrige Lösung (neutral)	K-Bande λmax in mμ	(log ε)	wäßrige Lösung (alkalisch—3 % NaOH)
I	376 (4,33)		454 (4,54)	
II		616 (3,98)		616 (3,96)
I+II	376 (4,39)	616 (3,98)	450 (4,49)	616 (3,96)
III	370 (4,48)	610 (4,05)	450 (4,51)	620 (3,97)

---

[22] J. Reichel und A. Demian, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 229 (1964).

[23] * * * „Colour Index”, II. Ausg. Bradford, 1958; sowie Hue Indication Chart.

Die Lichtabsorption wurde mit einem Universal-Spektrophotometer VSU Zeiss-Jena, im Gebiet von 370–690 mμ, unter Benutzung eines Glasprismas, bei 20–22° gemessen. Die Konzentration sowohl der neutralen (2a), als auch der mit 3 proz. NaOH alkalinisierten wäßrigen Lösungen (2b) lag zwischen 1,5 und $7{,}5 . 10^{-5}$ Mol/l.

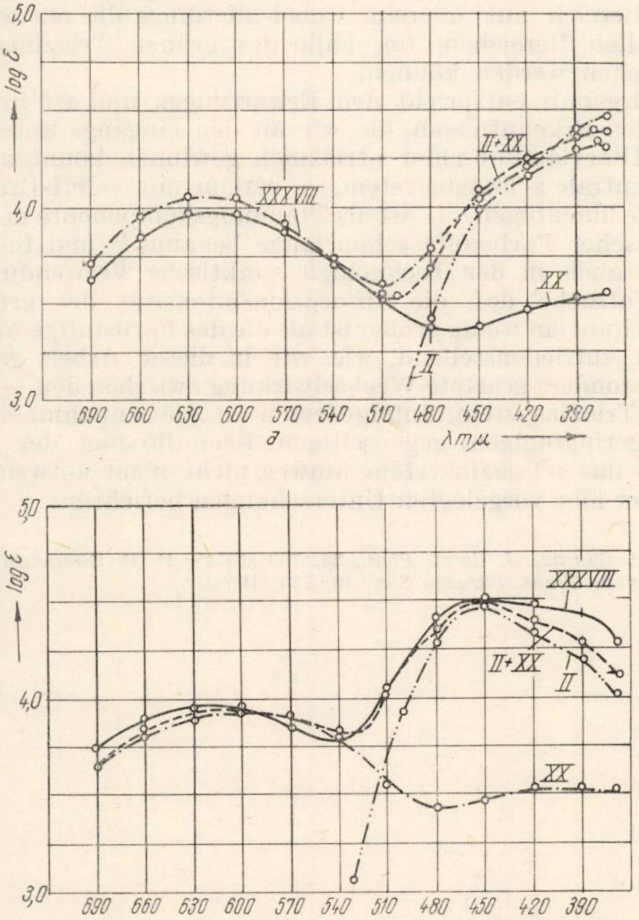


Abb. 2. – Absorptionspektren der Farbstoffe I, II und III.
a, in wäßriger neutraler Lösung; *b*, in wäßriger alkalischer Lösung (mit 3% NaOH)

Das vergleichsweise untersuchte Farbstoffgemisch I + II absorbiert bei den berechneten Werten. Diese Übereinstimmung wurde als Beweis dafür angesehen, daß die beteiligten Farbstoffe die ihnen eigene Lichtabsorption gegenseitig nicht beeinträchtigen. Im Falle des gelben Azofarbstoffs I und des gelben Flügels des grünen Triazinfarbstoffs III, fällt die starke langwellige Verschiebung der Absorption bei alkalischen *p*-Werten besonders auf.

Der Vergleich der Absorptionsspektren läßt den additiven Charakter der Absorption des grünen Triazinfarbstoffs III gut erkennen. Der Verlauf der Absorptionskurven ist in allen Fällen sehr ähnlich, die Hauptmaxima der K-Banden[24] sind im allgemeinen gut ausgebildet und eng benachbart, und auch die Intensität der Absorption stimmt im ganzen sichtbaren Bereich gut überein, wobei allerdings die ein wenig höheren Werte in allen Bereichen, im Falle des grünen Triazinfarbstoffs III, nicht übersehen werden können.

Das Ergebnis entspricht den Erwartungen und ist in vollem Einklang mit den Erkenntnissen, die wir an den eingangs untersuchten einfachen 2,4-Diarylamin-6-chlor-s-triazinen gewinnen konnten.

Das zentrale s-Triazinsystem, — vereint mit —NH-Brücken, möchten wir heute hinzufügen, — ist als Trennungskomponente in der Synthese unsymmetrischer Farbstoffe schon lange bekannt[10] und findet in dieser Eigenschaft auch in der Technologie praktische Verwendung.

Die Tatsache, daß die Absorptionsintensität des grünen Triazinfarbstoffs III um ein wenig größer ist als die des Farbstoffgemisches I + II, erklärt sich zufriedenstellend, wie wir in dieser Arbeit gezeigt haben, durch die besonders geartete Wechselwirkung zwischen den —NH-Gruppen und dem s-Triazinsystem. Infolgedessen ist die Annahme[22] einer, wenn auch nur geringfügigen, gegenseitigen Beeinflussung der Randkomponenten über das s-Triazinsystem hinweg nicht mehr notwendig und wird im Sinne der hier vorgelegten Unterschungen berichtigt.

---

[24] H. Mc. Connel, *J. Chem. Phys.*, **20**, 700 (1952); R. P. Birnbaum, J. H. Lindord und D. W. Style, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 735 (1953).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 151–153 (1966)

VANADATES. VII

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SODIUM VANADIUM "BRONZES"

SIMION GOCAN, CANDIN LITEANU, ILEANA LUKÁCS
and CONSTANŢA STRUSIEVICI

Institute of Chemistry, Cluj-Branch of the Academy
of the Socialist Republic of Romania

Received May 8, 1965

Phase I and phase II sodium vanadium "bronzes" are *n*-type semiconductors. The electrical conductivity of phase I is higher than that of phase II, and appears to be a function of the V^{4+} content. Measurements carried out on sintered powders indicate resistivity values about 10 ohm-cm, respectively 2×10^3 ohm-cm at room temperature. The calculated activation energies for the conduction of phase I respectively phase II are about 0.1 eV and 0.2 eV.

In the literature [1, 2, 3] only electrical conductivity data of phase β (phase I) of sodium vanadium "bronzes" are reported. We have measured the electrical resistence of the reaction products obtained from three different $NaVO_3-V_2O_5$ mixtures (table 1), these measurements allowing to compare the resistivity of phase I with that of phase II [4] (fig. 1). The found resistivities (table 1) have a higher order than the resistivity of the phase β, at room temperature, of 10^{-2} ohm-cm, carried out on powders [2] and are also naturally higher than the results obtained on crystals [3] for phase β.

In all cases the resistivities decrease exponentially with temperature (fig. 2) indicating the semiconductor character of the examined products; the thermoelectrical behaviour indicates that they are *n*-type semiconductors.

The resistivity of phase I is lower than that of phase II, and is rather a function of the V^{4+} than of the Na^+ content.

Table 1 gives also the activation energies for the conduction (ΔE) calculated from the following relation

$$\Delta E = 1.98 \times 10^{-4} \frac{\Delta \lg \rho}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} \text{eV}.$$

---

[1] H. Flood and H. Sorum, *Chem. Abstr.*, **1945**, 1365.

[2] R. P. Ozerov, *Kristallografiya*, **2**, 226 (1957).

[3] M. I. Sienko, *Adv. Chem.*, **39**, 224.

[4] I. Lukács, C. Strusievici and C. Liteanu, *Z. anorg. Chem.*, **326**, 331 (1964).

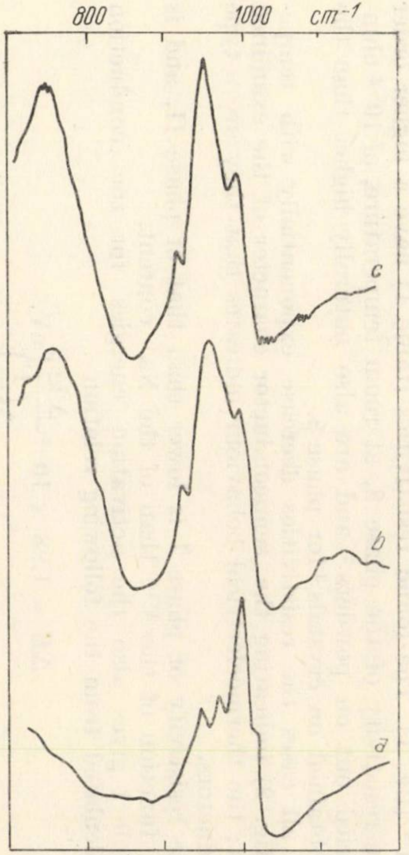


Fig. 1. — IR-absorption spectra of the reaction products obtained from the mixtures with different molar ratio of $Na_2O : V_2O_5$.
a – 1: 6 (phase I); b – 1; 2.5 (phase II) c – 1: 2 (phase II).

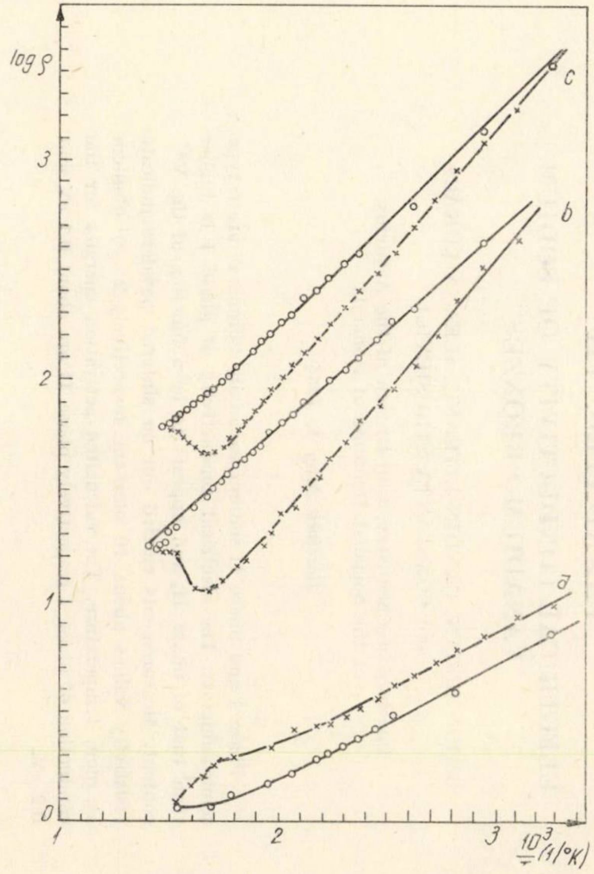


Fig. 2.—Resistivity *vs.* T^{-1} for the reaction products obtained from the mixtures with different molar ratio of $Na_2O : V_2O_5$.
a – 1 ;6: b – 1; 2.5; c – 1; 2; x – on heating; o – on cooling.

Table 1

Room temperature resistivities and activation energies for the conduction

Mixtures			Chemical composition of the reaction products				ρ 25° ohm-cm	ΔE eV
$NaVO_3$ % (mole)	Na_2O	V_2O_5	Na^+	V^{4+}	V^{5+}	O^{2-}		
28.5	1	6	0.28	0.35	1.65	4.97	10	0.11*) 0.10**)
57.2	1	2.5	0.94	0.17	1.83	5.38	518	0.24 0.17
66	1	2	1.01	0.15	1.85	5.43	2 864	0.23 0.19

*) from the heating curbe **) from the cooling curve

The obtained activation energy value of phase I agrees with the 0.12 eV value derived[3] from Ozerov's data and is lower than the activation energy of phase II.

The difference between the curves lg $\rho = f(1/T)$ on heating and on cooling denotes a change occurring in the samples heated over 350°. The causes of this behaviour were not yet clarified.

EXPERIMENTAL

The products were synthetized by heating $NaVO_3$ with V_2O_5 in a platinum crucible up to 800° and slowly cooling.

The samples for measurements were prepared by pressing the powder into small cylinders with 7 t. f./cm^2, the specimens being then sinterized for five hours at 500° respectively 400°. The specimens were about 5 mm in thickness and 10 mm in diameter. The ends were ground parallelly and silvered in vacuum.

The apparatus employed for the measurements of the electrical resistence and of the thermoelectrical behaviour as described in a previous paper.[5]

---

[5] S. Gocan, *Anal. Şti. Univ. "Al. Cuza" Iaşi*, (new series) *Secț. I*, **9**, 503 (1963).

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On pubie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs receveront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1966 MAJ - 4

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

VOINEA MARINESCU et collab., **Catecolaminele, Biologie-Patologie** (Les catécholamines), 1965, 473 p., 39 lei.

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie**, vol. I (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 747 p., + 4 pl., 41 lei, IIe vol., 1965, 2009 p., 1 pl., 56 lei.

KAZIMIERZ GUMINSKI, **Termodinamica proceselor ireversibile** (Thermodynamique des processus irréversibles), traduit du polonais, 1964, 135 p., 6,50 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), 1964, 578 p., 35 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAȘ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei (épuisé).

SILVIA IONESCU, **Reacții chimice induse de radiațiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂȘCUȚIU, **Cromatografia pe hîrtie a subtanțelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

C. D. NENIȚESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 3,65 lei (épuisé).

G. A. RĂDULESCU, **Proprietățile țițeiurilor românești** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 1961, 357 p. + 9 pl., 19,20 lei (épuisé).

I. REICHEL, **Technologia coloranților antrachinonici** (Technologie des colorants anthraquinoniques), 1961, 440 p. + 3 pl., 21,50 lei (épuisé).

* * * **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes** (Jassy, 24. — 27. September 1961), 1963, 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. „Informația" — c. 4712

43426

Lei 12.—

F 1103

R

REFERÁLVA

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Vagy

TOME 11
N° 2
Février 1966

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

11, 155—288 (1966), Bucarest

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Collège de rédaction :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, M. IONESCU et CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, et Pr G. OSTROGOVICH.

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an.

Le prix d'un abonnement est de 144 lei.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134–135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction : 23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

F 1103

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883 BUDAPEST

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 11, N° 2 Février 1966

Page

P. SPACU and D. CAMBOLI, Infrared spectra of thiocyano coordination compounds of Pd(II) with amines 157–159

P. SPACU, O. CONSTANTINESCU, I. PASCARU, CONSTANŢA GHEORGHIU and MARIA BREZEANU, E. P. R. study of coordination compounds of Cu(II) with benzidine 161–170

FL. BĂRBULESCU, E. SEGAL, A. ILIESCU et I. TINCU, Phénomènes électrochimiques dans les sels hydratés solides (II). 171–174

RODICA VÎLCU and FLORICA STANCIU, Excess thermodynamic functions from calorimetric data 175–182

A. BOGACZ et ŞTEFANIA ZUCA, La conductibilité électrique des systèmes KI – NaI et KI – PbI_2 à l'état fondu 183–189

GHEORGHE FACSKO, Die vibrierende Elektrode in der Elektrochemie . . . 191–205 ✓

GHEORGHE FACSKO und FRANCISC GOLUMBIOSCHI, Die elektrogravimetrische Bestimmung des Antimons mit vibrierender Kathode . . . . 207–216 ✓

GHEORGHE FACSKO, FRANCISC GOLUMBIOSCHI und IOAN RĂDOI, Elektrolytisches Silberbad auf Grund von Parasulfonamidobenzoesäure 217–223 ✓

J. MÁTHÉ and E. BAKK-MÁTHÉ, Magnetic properties of the binuclear ion $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$ 225–231

DAN MACAROVICI, Le comportement de l'oxyde de calcium à de hautes températures 233–238

CORNEL BODEA, VALER FĂRCĂŞAN and TEODORA PANEA, The action of 60 % nitric acid on some phenothiazines 239–242

MARIA IONESCU, ILEANA GOIA and HORST MANTSCH, Acridine-N-oxides. II 243–250

AL. MAVRODIN, CĂTĂLINA DEMETRESCO et C. CHIRIŢĂ, Synthèses de nouveaux esters carbamiques à action antitumorale 251–261

Page

AUREL DEMIAN und JOSEF REICHEL, Über das papierchromatographische und spektroskopische Verhalten der 2-Methylnaphthalin-6-sulfonsäure 263–266

ALEXANDRU SILBERG, CECILIA ANGHEL et ALEXANDRU POPESCU, La condensation de l'acide pyruvique avec la méta-nitro-aniline 267–272

LUCREŢIA ALMASI, ANDREI HANTZ and ERICA HAMBURG, Heteroorganic compounds. XXVI. The hydrogen bond self-association of O,O-diethyl-ethanesulphonyl-phosphoramidate 273–282

E. POPPER, EUGENIA FLOREAN, P. MARCU und ELEONORA SOŞA, Ein neues organisches Reagens in der Papierchromatographie 283–287

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 157–159 (1966)

INFRARED SPECTRA OF THIOCYANO COORDINATION COMPOUNDS OF Pd(II) WITH AMINES

P. SPACU and D. CAMBOLI

Laboratory of Inorganic Chemistry of the Bucharest University

Received July 15, 1965

The infrared spectra for 18 coordination compounds of Pd(II) are presented. On the basis of these spectra it is considered that the thiocyanic groups are bound to the central ion through the sulphur atoms and not through the nitrogen ones.

In our earlier papers [1,2,3] we have described new coordination compounds of Pd(II) with thiocyanate ions and several amines.

In order to elucidate the manner in which the thiocyanate groups are bound to the central atom, we have determined the infrared spectra of the compounds obtained by us.

In reference [2] this problem is widely examined and we have exposed our conclusions for 13 thiocyanic coordination compounds of Pd (II) with pyridine, α-, β-, γ-picoline, α-amino-pyridine, 2,4-lutidine, γ-collidine, piperidine, ethylenediamine and thiourea. As an illustration to our conclusions, we have shown the spectrum of [Pd py$_2$ (SCN)$_2$].

Recently, in two notes [4,5] by F. Basolo and co-workers, the importance of the steric factors and the nature of the ligands for the type of bond M-SCN or M-NCS has been discussed in the coordination compounds of the divalent Pt and Pt with several organic amines, and from the infrared spectra conclusions about the bond type have been drawn.

In these two papers, among other compounds [Pd thio$_2$(SCN)$_2$], [Pd γ-pic$_2$(SCN)$_2$] and [Pd py$_2$(SCN)$_2$] are mentioned, also obtained by us.[1,2]

For [Pd thio$_2$(SCN)$_2$] and [Pd γ-pic$_2$(SCN)$_2$], the conclusions of these authors agree with our results, i.e. the bond is carried out by the sulphur atom. In the case of [Pd py$_2$(SCN)$_2$] however they considered that the thiocyanate groups are bound through the nitrogen atom.

---

[1] P. Spacu and D. Camboli *Rev. Chim. Acad. Bucarest*, **7**, 1311 (1962).

[2] P. Spacu and D. Camboli, *Anal. Univ. Buc.*, **2**, 117 (1964).

[3] P. Spacu and D. Camboli, *Anal. Univ. Buc.*, **1**, 113 (1965).

[4] F. Basolo, J. L. Burmeister and W. H. Baddley, *Inorg. Chem.*, **3**, 1202 (1964).

[5] J. L. Burmeister and F. Basolo, *Inorg. Chem.*, **3**, 1587 (1964).

In the papers [6,7,8] it is specified that, if the thiocyanic groups from a coordination compound are bound to the central ion through the nitrogen atom, in the infrared spectra an absorption band at 780—860 cm^{-1} is found.

Based on this observation, the above mentioned authors [4,5] have found in the spectrum of [Pd py$_2$(SCN)$_2$] a band at 865 cm^{-1}, and considered that the bond is effected through the nitrogen atom.

We have also found this band at 870 cm^{-1}, but we have correlated it with the band from 886 cm^{-1}, characteristic for the free pyridine, but shifted as a result of the coordination.

In other papers [9,10] it is stated that, in the case when the thiocyanic groups are bound to the central ion through the nitrogen atom, the frequen-

Table

Absorption maxima in infrared spectra (cm^{-1})

No.	Substance	δ_{S-C}	ν_{S-C}	$\nu_{C\equiv N}$
1	[Pd py$_2$(SCN)$_2$]	433m, 470w	691vs, 748 vs, 767vs	2118vs
2	[Pd pip$_2$(SCN)$_2$]	453 vw, 490vw	652vw	2108vs
3	[Pd pip$_4$] [Pd(SCN)$_4$]	455w, 490w	700w, 760w	2106vs 2129vs
4	[Pd apy$_2$(SCN)$_2$]	435w, 458m	708w, 741m, 770vs	2118vs
5	[Pd α-pic$_2$(SCN)$_2$]	432vw, 452vw, 467vw	700vw, 724w, 776vs	2120vs
6	[Pd β-pic$_2$(SCN)$_2$]	428w, 462w	696s, 750vs	2118vs
7	[Pd γ-pic$_2$(SCN)$_2$]	432vw, 467vw	705vw, 723vw	2116vs
8	[Pd 2,4-lutid$_2$(SCN)$_2$]	430w, 454w, 465w	702vw, 758w	2120vs
9	[Pd 2,6-lutid$_2$(SCN)$_2$]	424vw, 466vw	705vw	2120vs
10	[Pd γ-collid$_2$(SCN)$_2$]	425vw, 463vw	700w, 728w, 772w	2118vs
11	[Pd phtls$_2$*)(SCN)$_2$]	427m	762m	2120vs
12	[Pd acrd$_2$(SCN)$_2$]	425w, 468w	672w, 738vs	2120vs
13	[Pd morphol$_2$**)(SCN)$_2$]	435w, 460w	675w, 780vw	2108vs
14	[Pd thio$_2$(SCN)$_2$]	474vs	712s	2128vs
15	[Pd thio$_4$](SCN)$_2$	427s, 450vs, 480vs	712vs, 738m	2088vs
16	[Pd thio$_4$] [Pd(SCN)$_4$]	435s, 472s	708m, 718m, 738w, 787vw	2115vs
17	[Pd en$_2$] (SCN)$_2$	467s, 483w	702w, 741w, 770w	2082vs
18	[Pd en$_2$] [Pd(SCN)$_4$]	428vw, 458w	756w	2116vs

Observations:

*) phtls = phtalasine

**) morphol = morpholine

It must be notified that, for all compounds studied by us, absorption bands were observed between 800 and 900 cm^{-1} only if the organic ligands presented bands in this region of the spectrum.

---

[6] A. TURCO and C. PECILIE, *Nature*, **191**, 66 (1961).

[7] F. BASOLO, J. L. BURMEISTER and A. J. POE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1700 (1963).

[8] K. NAKAMOTO, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", J. Wiley. Inc. N. Y., 1963, p. 175.

[9] W. A. BAKER JR. and H. M. BOBONICH, *Inorg. Chem.*, **3**, 1184 (1964).

[10] P. C. H. MITCHELL and R. J. P. WILIAMS, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1912.

cies corresponding to the stretching vibrations $C \equiv N$ are comprised within 2040 and 2090 cm^{-1}, while for the same groups bound by the sulphur atom, these frequencies have higher values, within 2070 and 2120 cm^{-1} in full agreement with our results. The same frequency values are given in K. Nakamoto's book.[8]

Taking into consideration that [Pd py_2 $(SCN)_2$] presents an absorption maximum at 2118 cm^{-1} * and another at 470 cm^{-1} which, as pointed out in a previous paper, [2] may be correlated to the band corresponding to the free SCN group, [11,12] we presume that in this case also the thiocyanic groups are bound to the central ion through the sulphur atom, and not through a nitrogen one **.

The infrared spectra for all compounds described in our papers[1,2,3] are listed.

It is well known that in the coordination compounds an important role is played by several supplementary factors, which can shift the frequencies characteristic for the CN and CS groups, namely stereochemistry, the coordination number, the nature of the central ion, its valency and so on.

Nevertheless, we consider that from the infrared spectral data it may be concluded that, in all complexes synthesized by us, the thiocyanic groups are bound to the central palladium ion through the sulphur atom.

---

*The cited authors[5] have also found for [Pd $py_2(SCN)_2$] an absorption maximum at 2115 cm^{-1}.

** It is in perfect concordance with the conclusion of Sabatini and Bertini concerning [Pd py_2 $(SCN)_2$], published in *Inorg. Chem.*, **4**, 1665 (1965) (November).

[11] L. H. JONES, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1069 (1956).

[12] L. H. JONES, *J. Chem. Phys.*, **27**, 665 (1957).

ctra corresponding to the stretching vibration C ≡ N are comprised within 2010 and 2090 cm⁻¹, while for the same groups bound by the sulphur atom, these frequencies have higher values, within 2070 and 2120 cm⁻¹ in full agreement with our results. The same frequency values are given in K. Nakamoto's book.[5]

Taking into consideration, that [Pd py$_2$ (SCN)$_2$] presents an absorption maximum at 2118 cm⁻¹ and another at 470 cm⁻¹ which we pointed out in a previous paper,[1] may be correlated to the band corresponding to the free S-N group,[11,12] we presume that in this case also the thiocyanate groups are bound to the central ion through the sulphur atom, and not through a nitrogen one.**

The infrared spectra for all compounds described in our papers[1-4] are listed.

It is well known that in the coordination compounds an important role is played by several supplementary factors, which can shift the frequencies characteristic for the CN and CS groups, namely stereochemistry, the coordination number, the nature of the central ion, its valency and so on.

Nevertheless, we consider that from the infrared spectral data it may be concluded that, in all complexes synthesized by us, the thiocyanate groups are bound to the central palladium ion through the sulphur atom.

---

*The cited authors[11] have also found for [Pd py$_2$(SCN)$_2$] an absorption maximum at 2115 cm⁻¹.

** It is in perfect concordance with the conclusion of Sabatini and Bertini concerning [Pd(NH$_3$)$_2$(SCN)$_2$], published in Inorg. Chem., 4, 1665 (1965) (November).

[11] L. H. Jones, J. Chem. Phys., 25, 1069 (1956).

[12] L. H. Jones, J. Chem. Phys., 27, 665 (1957).

The study of the [illegible] compounds of [illegible] by means of the electron paramagnetic resonance method enables to obtain valuable information with regard to the structure of new compounds, to the nature of the bond of the central metal with the donors of the ligands, to the

[illegible] de Chimie, 11, 157 [illegible]

Revue Roumaine de Chimie, 11, 161–170 (1966)

E.P.R. STUDY OF COORDINATION COMPOUNDS OF Cu(II) WITH BENZIDINE

P. SPACU, O. CONSTANTINESCU, I. PASCARU, CONSTANŢA GHEORGHIU
and MARIA BREZEANU

Laboratory of Inorganic Chemistry of the Bucharest University
and the Institute for Atomic Physics of the Academy of the Socialist Republic of Romania

Received July 15, 1965

The electron paramagnetic resonance spectra on polycrystalline powders of the coordination compounds of Cu(II) of the type [Cu Bzd$_n$ X_2] where $X = \mathrm{Cl}^-, \mathrm{Br}^-$, SCN$^-$ and I$^-$ have been studied for different contents of benzidine used for synthesis. For chlorides it was evidenced in all cases a spectrum with one asymmetrical line, without hyperfine structure, a fact which, in close agreement with the chemical analysis, indicated the formation of only one coordination compound of the form [Cu Bzd Cl$_2$]. For the other halides, complex spectra were evidenced which presented a broader asymmetrical line attributed to Cu(II) and a narrow signal ($\Delta H = 3-5$ Oe) centered to a $g \cong 2.00$, whose relative intensities are varying with the quantity of benzidine used for synthesis and with the type of halogen. This behaviour was interpreted on the assumption of forming some charge transfer complexes between the halogens and benzidine, simultaneously with the reduction of Cu(II) and the formation of Cu(I) coordination compounds with benzidine, which do not present electron paramagnetic resonance absorption.

The study of the coordination compounds of Cu(II) by means of the electron paramagnetic resonance made it possible to obtain valuable information with regard to the structure of these compounds, to the nature of the bond of the central metal with the atoms of the ligands, to the influence of the different substitutes in the molecule of the ligand as well as to the degree of displacement of the unpaired electron.[1-9]

After having investigated in a previous paper [10] the electron paramagnetic resonance spectra of a series of coordination compounds of Cu (II), the authors have pointed out the finding of some complex spectra in the iodide and thiocyanate coordination compounds of Cu (II) with benzidine. Taking into account this spectral behaviour, in the present paper the coordination compounds of Cu(II) of the following form are studied :

$$[\mathrm{Cu}\ \mathrm{A}_n X_2]$$

in which

$$A = \text{benzidine}$$

$$X = \mathrm{Cl}^-, \mathrm{Br}^-, \mathrm{SCN}^-, \mathrm{I}^-$$

by means of the electron paramagnetic resonance on polycrystalline powders in order to determine their structures and the influence of the concentration of the ligand.

EXPERIMENTAL

The coordination compounds with Cl^-, Br^-, SCN^- and I^- of Cu(II) with benzidine were synthesized by the method described.[11,12] For the synthesis of the coordination compounds with Cl^-, Br^- and SCN^- we used quantities of benzidine in the ratio 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1 relatively to Cu^{2+} and in the case of the coordination compounds with I^- in the ratios 0.25 : 1, 0.5 : 1, 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1, and 10 : 1. For each coordination compound the contents in copper and nitrogen was determined by chemical analysis.

The electron paramagnetic resonance spectra on polycrystalline powders were recorded by a spectrograph made at the Institute for Atomic Physics, Bucharest[13] with a modulation of the magnetic field of 171 kHz. The sensitivity of the spectrograph is $3-4 \times 10^{11}$ spins/Oe, the frequency of the clystron and the magnetic field being stabilized. The spectra were recorded not only at room temperature but also at that of liquid nitrogen and for the determination of the g factor, as a standard, the D.P.P.H. was used.

---

[1] A. H. Maki and B. R. McGarvey, *J. Chem. Phys.*, **29**, 31 (1958) ; **29**, 35 (1958).

[2] E. M. Roberts and W. S. Koski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 3006 (1960).

[3] A. V. Ablov, I. V. Iablokov and I. I. Jem, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **141**, 343 (1961).

[4] H. R. Gersmann and J. D. Swalen, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3221 (1962).

[5] P. H. Timerov, I. V. Iablokov and A. V. Ablov, *Doklody Akad. Nauk S.S.S.R.*, **152**, 160 (1963).

[6] R. Rajan, *Physica*, **29**, 1191 (1963).

[7] A. I. Rivkind and I. V. Iablokov, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **158**, 1401 (1964).

[8] H. C. Allen, G. F. Kokoszka and R. G. Inskeep, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1023 (1964).

[9] A. P. Terentiev, G. V. Panova, D. N. Sigorin and E. G. Ruhadze, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **156**, 1174 (1964).

[10] P. Spacu, M. Brezeanu, C. Gheorghiu, O. Constantinescu and I. Pascaru, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 801 (1964).

[11] G. Spacu, *Bul. Soc. Ştiinţe, Cluj, România*, **3**, 16 (1926).

[12] C. Macarovici and R. Micu-Semeniuc, *Studia Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **1**, 151 (1963).

[13] I. Pascaru, *Nuclear Instr. and Methods*, **26**, 333 (1964).

INTERPRETATION OF THE RESULTS

a) The chloride coordination compounds of Cu(II) with benzidine [Cu Bzd_n Cl_2] synthesized under a Cu/benzidine ratio of 1 : 1, 1 : 2 and 1 : 3 are dark-violet, the colour being the same in all cases. These compounds present similar line shapes in their electron paramagnetic resonance spectra. Such a spectrum recorded on a polycrystalline sample of [Cu Bzd Cl_2] at room temperature (fig. 1) presents a highly asymmetrical line shape, without hyperfine structure, having $\Delta H = 66 \pm 2$ Oe and the values of the factor of spectroscopic splitting determined by the linear anamorphosis method of the central part of the derivative of the absorption curve[14]

$$g_{\perp} = 2.032 \pm 0.004 \ldots\ g_{\parallel} = 2.164 \pm 0.004$$

At liquid nitrogen temperature, the obtained spectra are similar to those recorded at room temperature showing no difference as far as the shape is concerned. Taking into account the possibility of forming coordination compounds with $n = 1$, 2 or 3 molecules of benzidine, the electron paramagnetic resonance spectra were recorded under the same conditions for samples with the same contents of copper. It has been found that the intensity of the signal (measured by integration) was growing with n, namely in the same ratio with its growth. Such a behaviour suggests that in all cases we obtained the same coordination compound. By recording the electron paramagnetic resonance spectra for samples with the same total quantity of coordination compound, signals of equal intensity were obtained for each of the three substances.

Although various quantities of benzidine were used for the synthesis, the resonance data show that only one coordination compound was formed. This is also in agreement with the data of the chemical analysis of the synthesized coordination compound which showed that, in all cases under consideration, the coordination compound with only one molecule of benzidine was formed, namely [Cu Bzd Cl_2].

b) In the case of bromide coordination compounds of Cu(II) with benzidine [Cu Bzd_n Br_2], when using for synthesis ratios of Cu/benzidine of 1 : 1 (I), 1 : 2 (II) and 1 : 3(III), dark-coloured substances ranging from dark-blue to black are obtained in accordance with the growth of the n number of benzidine moles. In figure 2 the electron paramagnetic resonance spectra are given,

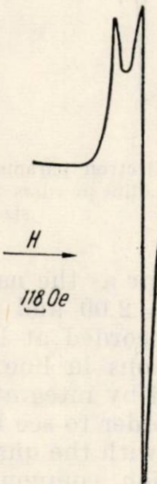


Fig. 1. — Electron paramagnetic resonance spectrum of polycrystalline [Cu Bzd Cl_2] recorded at $\nu = 9030$ MHz and at room temperature.

---

[14] L. A. Blumenfeld, V. V. Voevodski and A. G. Semenov, "Primenenie paramagnitnogo rezonansa v Khimii", Novosibirsk, 1962, p. 104.

recorded at room temperature on polycrystalline powders of coordination compounds synthesized with $n = 1$, 2 and 3 benzidine moles.

The samples under consideration show complex spectra, differing from one another, having an asymmetrical line shape, relatively broad, without hyperfine structure, proceeding from copper on which, at greater intensity fields, a narrow signal overlaps. The parameters of the electron paramagnetic resonance spectra were determined for the broad signal in the case of the coordination compounds under consideration and the results obtained are given in table 1. As for the coordination compound (III), the broad signal being too small, spectral parameters could not be accurately determined.

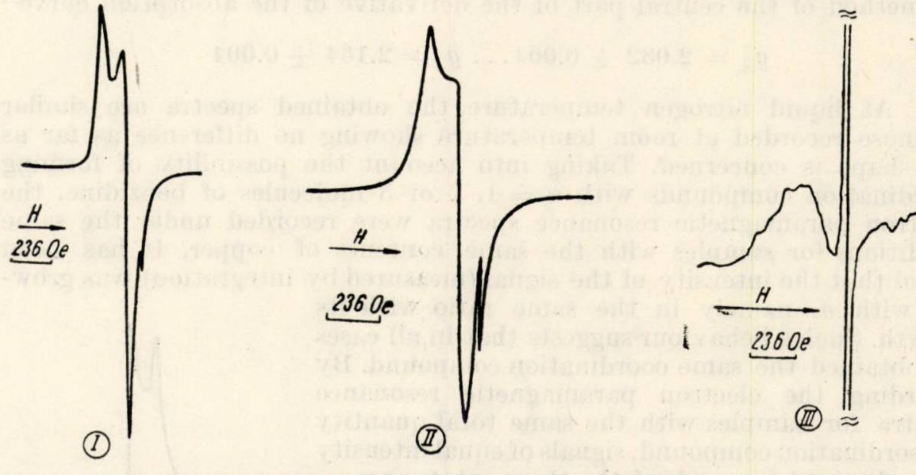


Fig. 2. — Electron paramagnetic spectra recorded at $\nu = 9030$ MHz at room temperature on polycrystalline powders of bromide coordination compounds of Cu(II) with benzidine, synthesized by using various ratios of Cu/benzidine :
I, 1 : 1; II, 1 : 2; III, 1 : 3.

As far as the narrow signal is concerned, in all cases it presents a g isotrope $\cong 2.00$ and $\Delta H = 4.6$ Oe. The electron paramagnetic resonance spectra recorded at liquid nitrogen temperature did not show important modifications in line shape. The relative intensities of the two signals (measured by integration) are different from compound to compound.

In order to see how the intensity of the Cu signal and of the narrow one vary with the quantity of benzidine used for the synthesis of the three coordination compounds, the electron paramagnetic resonance spectra were recorded under conditions suitable for samples containing the same

Table 1

Compounds	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	ΔH_{Oe}
I	2.04	2.13	71 ± 5
II	2.03	2.10	90 ± 5
III	—	—	123 ± 5

amount of Cu(II) and the intensities of the two signals have been measured. The results obtained are given in figures 3 and 4. These schemes have been made in accordance with the results of the chemical analysis of the coordination compounds, synthesized as mentioned above. This showed that under such circumstances, only two coordination compounds are formed, namely : [Cu Bzd Br_2] and [Cu Bzd_2Br_2].

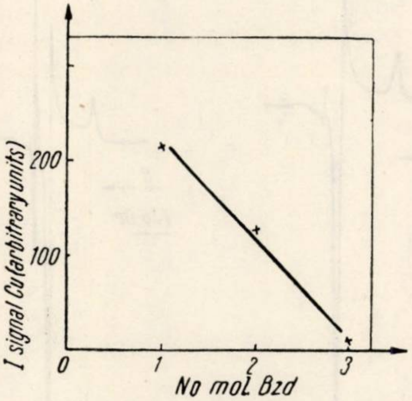


Fig. 3. — Variation of intensity of the copper signal with the quantity of benzidine (used for synthesis).

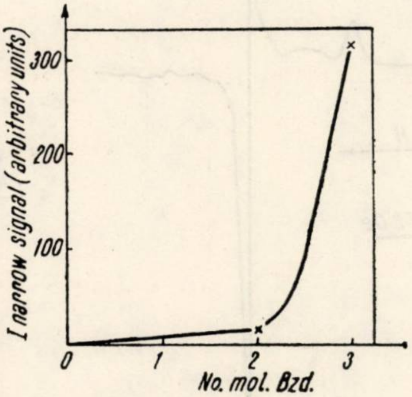


Fig. 4. — Variation of intensity of the narrow signal with the quantity of benzidine (used for synthesis).

It has been found that the broad signal of Cu (II) decreases in intensity as the quantity of benzidine used for synthesis is increasing and the intensity of the narrow signal is also increasing. Also the asymmetry observed for the broader signal of copper varies with the variation of the intensity of the respective signal.

c) Thiocyanate coordination compounds of Cu(II) with benzidine [Cu $Bzd_n(SCN)_2$] synthesized by using concentration ratios of copper and benzidine of 1 : 1(IV), 1 : 2(V) and 1 : 3 (VI) range from dark sea-blue up to black and they have complex electron paramagnetic resonance spectra.

In figure 5, the electron paramagnetic resonance spectra of these coordination compounds on polycrystalline powders at room temperature are given.

The electron paramagnetic resonance spectra present a highly asymmetric signal due to the copper atom with a little apparent hyperfine structure over which, at greater intensities of the magnetic field, a narrow signal centered to a $g = 2.00$ and with a width $\Delta H = 2.8$ Oe overlaps.

In the case of the coordination compounds under consideration the copper signal presents in all cases for the spectroscopy splitting factor the values :

$$g_{\perp} = 2.05 \pm 0.01$$

$$g_{\parallel} = 2.20 \pm 0.01$$

having a width $\Delta H = (22 \pm 2)$ Oe.

The spectra of the same samples recorded at liquid nitrogen temperature generally do not present important modifications in the line shape except for the coordination compound (IV), which shows a slight tendency of solving a hyperfine structure corresponding to $g_{\parallel}$.

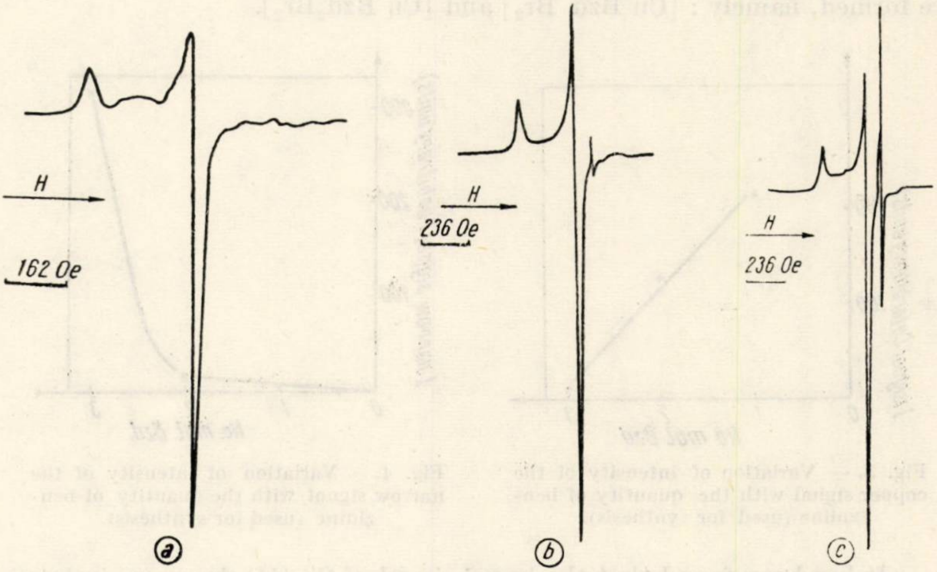


Fig. 5. — Electron paramagnetic resonance spectra of the polycrystalline coordination compounds of the type [Cu Bzd_n $(SCN)_2$] at $\nu = 9030$ MHz and at room temperature:
a, [Cu Bzd $(SCN)_2$]; *b*, [Cu Bzd_2 $(SCN)_2$]; *c*, [Cu Bzd_3 $(SCN)_2$].

The relative intensities of the copper and the narrow signal are different from compound to compound. It is to be noted that for the coordination compound (IV), the narrow signal has a smaller intensity which is observed only by means of important amplification.

Figures 6 and 7 show the variations of the relative intensities (measured by integration) of the two signals for the coordination compounds under consideration. They show that the growth of the number of molecules of the ligand reduces the intensity of the copper signal while the intensity of the narrow signal increases.

As far as the chemical analysis is concerned, it has shown that under such conditions, in the case of thiocyanate coordination compounds of Cu(II) with benzidine, coordination compounds with 1, 2 or 3 molecules of ligand are formed.

d) Since for the iodide coordination compounds of Cu(II) with benzidine [Cu Bzd_n I_2] it was found even from the $n = 1$ compound the presence of a strong narrow signal, the electron paramagnetic resonance spectra were studied for a wider range of coordination compounds, using for synthesis the following Cu/benzidine ratios : 1 : 0.25 (VII), 1 : 0.5 (VIII), 1 : 1(IX), 1 : 2(X), 1 : 3(XI), 1 : 4(XII) and 1 : 10 (XIII).

In all cases the compounds are black except the VIIth which is dark sea-blue and presents electron paramagnetic resonance spectra similar in shape. These spectra made evident a strong narrow signal with $g \cong \cong 2.00$ and $\Delta H = (3.8 \pm 0.4)$ Oe overlapping a small broad signal proceeding from Cu(II).

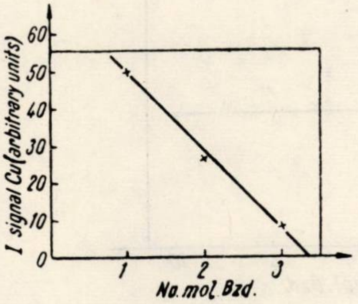


Fig. 6. — Variation of intensity of Cu(II) signal depending on the number of ligand molecules in the coordination compounds.

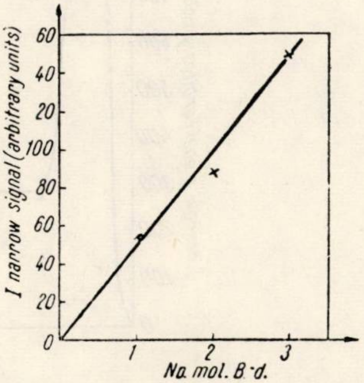


Fig. 7. — Variation of intensity of the narrow signal with the number of benzidine molecules in the coordination compound.

In figure 8 the electron paramagnetic resonance spectrum of the polycrystalline powder of [Cu Bzd I_2] at room temperature is given as an example.

As the broad signal proceeding from copper has been in all cases very small, it was impossible to observe accurately the variation of the intensity depending on the quantity of benzidine used for synthesis ; in order to illustrate this, the narrow signal was considered using the samples which contained the same quantity of copper and the results are given in figure 9. It should be noted that the result of the chemical analysis of the obtained compounds was taken into consideration and it showed only the formation of the coordination compound with $n = 1$ and 2 moles of benzidine.

The intensity of the narrow signal increases with the quantity of benzidine used for synthesis, this increase being more rapid than in the case of other halogen coordination compounds of Cu with benzidine, reaching a peak for $n < 1$, and after that it remains constant. It should be

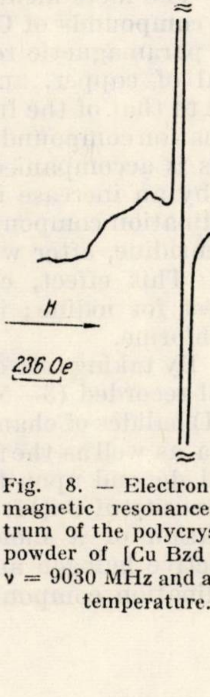


Fig. 8. — Electron paramagnetic resonance spectrum of the polycrystalline powder of [Cu Bzd I_2] at $\nu = 9030$ MHz and at room temperature.

also noted that the intensity of the narrow signal for these iodide coordination compounds is by far greater than for the other corresponding halide coordination compounds.

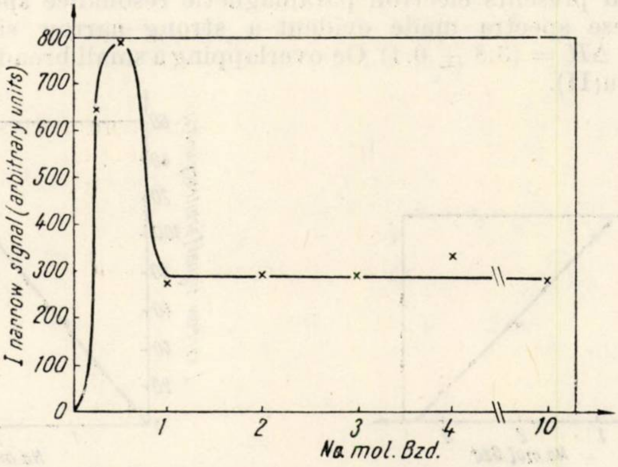


Fig. 9.—Variation of intensity of the narrow signal with the quantity of benzidine (used for synthesis).

DISCUSSION

The facts mentioned above demonstrate that in all halide coordination compounds of Cu(II) with benzidine, except for chlorides in the electron paramagnetic resonance spectra, besides the broad and asymmetric signal of copper, another narrow signal appears, centered to a g very close to that of the free radical. For the bromide and the thiocyanate coordination compounds, an increase in the quantity of benzidine used for synthesis is accompanied by a decrease in the intensity of the Cu(II) signal and by an increase in the intensity of the narrow signal. For the iodide coordination compounds this increase takes place for small concentrations of benzidine, after which the intensity of the narrow signal becomes constant. This effect, connected to a large extent with the anion, is the highest for iodine; it decreases for thiocyane and bromine and is absent for chlorine.

By taking into consideration the spectral characteristics of the narrow signal recorded (3—5 Oe of width centered to a $g \cong 2.00$) the tendency of Cu(II) halides of changing into the corresponding Cu(I) salts in reducing media as well as the fact that the occurrence and the variation of the narrow signal depend upon the presence of halides and benzidine and the decrease of intensity of Cu(II) signal, this behaviour might be explained by the formation of a molecular complex with charge transfer between the respective halogen and benzidine and the simultaneous formation of Cu(I) coordination compounds which do not present resonance absorption.

Schematically the iodide coordination compounds of Cu(II) with benzidine could be represented as follows :

$$2\ [\mathrm{Cu\ Bzd\ I_2}] \rightarrow [\mathrm{Cu_2BzdI_2}]\ [\mathrm{Bzd^+I_2^-}]$$

$$2\ [\mathrm{Cu\ Bzd_2\ I_2}] \rightarrow [\mathrm{Cu_2Bzd_2I_2}][\mathrm{Bzd^+I_2^-}]\ \mathrm{Bzd}$$

For iodides the reaction is much shifted to the right and the electron paramagnetic resonance signal of Cu(II) is very small. In keeping with this assumption the iodide coordination compounds of Cu(II) with benzidine are reduced to iodides of Cu(I) and the iodine together with benzidine form a molecular complex with charge transfer in which benzidine is the donor and iodine the acceptor, giving the narrow electron paramagnetic resonance signal recorded. This would be in agreement with the literature data with regard to the formation of molecular complexes with charge transfer, [15] which give similar electron paramagnetic resonance signals and are dark-coloured up to black.

The increase in the quantity of benzidine for synthesis over $n = 2$ does not lead to the formation of other coordination compounds with a greater number of ligands and the concentration of the complex with charge transfer has to remain constant, a fact which was experimentally recorded (fig. 9).

The fact that higher intensities for the signal of the charge transfer molecular complex for $n < 1$ for the same contents of Cu are obtained, might be explained by admitting that, under these circumstances, when the quantities of benzidine were smaller than those stoichiometrically necessary, Cu_2I_2 and the charge transfer complex $[\mathrm{Bzd^+\ I_2^-}]$ would be formed.

Therefore the benzidine, which does not belong to the coordination compound of monovalent copper can yield charge transfer complexes with iodine and thus it can increase the intensity of the recorded signal. As far as the bromide and thiocyanate coordination compounds of Cu(II) with benzidine are concerned, the presence of the narrow signal might be also attributed to the formation of some charge transfer molecular complexes which schematically could be represented as follows :

$$2\ [\mathrm{Cu\ Bzd}_n X_2] \rightleftharpoons [\mathrm{Cu_2\ Bzd}_n X_2]\ [\mathrm{Bzd}^+ X_2^-]\ (n-1)\ \mathrm{Bzd}$$

$$\text{where } X = \mathrm{Br^-},\ \mathrm{SCN^-} \text{ and } n = 1,\ 2,\ 3$$

In this case, the intensity of the electron paramagnetic resonance signal proceeding from the charge transfer complex (namely from its concentration) will be conditioned by the quantity of benzidine used for synthesis owing on the one hand, to the smaller tendency of the corresponding Cu(II) combinations to be reduced to the Cu(I) combinations and, on the other hand, to the possibility to form charge transfer molecular complexes of the respective halogen which decreases from iodine to chlorine. In the case of chloride no formation of such complexes was recorded.

We also tried to study the electron paramagnetic resonance spectra of these coordination compounds in solutions. Unfortunately the coordination compounds under consideration are little soluble in most of the ordinary solvents. In dioxane thiocyanate and iodide, the coordination compounds are partially solved, and a clear yellow solution is obtained after filtration. For the bromide coordination compounds, a yellowish-green solution was obtained, and for chloride a colourless solution.

---

[15] C. Nicolau, I. Pascaru and Z. Simon, *Rev. Chim. Acad. Bucarest*, **7**, 1119 (1962).

However, these solutions do not present any electron paramagnetic resonance absorption. This behaviour might be explained as follows: the solvent extracts the iodine from the charge transfer molecular complex, which is loosely bound, giving the colour observed, while the copper coordination compound remains insoluble.

On addition of water in the investigated solutions, and on mixing together with CCl_4, the yellow colour is extracted in carbon tetrachloride. This might be a further argument for the existence of some charge transfer molecular complexes, as it was supposed before.

CONCLUSIONS

In agreement with the facts mentioned above, it results that bromide, thiocyanate and iodide coordination compounds of Cu(II) with benzidine in polycrystalline powder give complex electron paramagnetic resonance spectra which present a broad asymmetric signal on which a narrow signal overlaps.

On the basis of spectral parameters, the first was attributed to Cu(II) and the second was interpreted by supposing the formation of a charge transfer molecular complex between iodine and benzidine simultaneously with the reduction of Cu(II) to Cu(I).

The variation of the relative intensities of these signals depending on the concentration of the benzidine used for synthesis was attributed to the possibilities of forming charge transfer complexes of the considered anions, as well as the possibilities of reducing the respective Cu(II) combinations with different contents of benzidine.

The chloride coordination compounds of Cu(II) with benzidine did not present under these circumstances any formation of charge transfer complexes.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 171–174 (1966)

PHÉNOMÈNES ÉLECTROCHIMIQUES DANS LES SELS HYDRATÉS SOLIDES (II)

FL. BĂRBULESCU, E. SEGAL, A. ILIESCU et I. TINCU

Université de Bucarest, Laboratoire de Chimie-Physique

Reçu le 3 juin 1965

Nous étudions la pile comportant le système :
$-\mathrm{Mg/MgSO_4.7H_2O}$ (s) $\vdots$ $\mathrm{NiSO_4.7\,H_2O}$ (s)/Ni +
les sulfates heptahydratés étant à 100° des «solutions» électrolytiques. Après un intervalle de temps plus ou moins long, selon les conditions de l'expérience, la tension de la pile tombe à zéro.

L'absence de toute référence bibliographique au sujet du comportement électrochimique des sels ioniques hydratés, à la température correspondant à la perte de l'eau de cristallisation, nous a conduit à étudier de façon systématique des piles galvaniques, constituées par deux électrodes métalliques mises en contact direct avec leurs sels ioniques hydratés.

Dans une note précédente[1] nous avons étudié le système $-$ $\mathrm{Zn}\,|\,\mathrm{ZnSO_4.7H_2O(s)} \vdots \mathrm{CuSO_4.\,5H_2O_{(s)}}\,|\,\mathrm{Cu}+$. Nous avons admis que les sulfates penta- et heptahydratés chauffés à 100° se comportent comme des solutions « extrêmement saturées », le dissolvant étant l'eau de cristallisation.

En continuant cette étude, nous avons choisi une anode de magnésium, une cathode de nickel et comme électrolyte, soit deux pastilles, l'une de sulfate de magnésium et l'autre de sulfate de nickel heptahydratées, mises en contact direct, soit une pastille contenant un mélange des deux sulfates, en différentes fractions molaires.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Les électrodes sont des disques (19 mm de diamètre) de magnésium et de nickel, spectrographiquement purs. Les sulfates de magnésium et de nickel sont des produits purs Merck p.a. Les pastilles en forme de disques du même diamètre que les électrodes, et d'une épaisseur de 2 mm, sont obtenues en pressant les poudres des sels hydratés à 100 kg f/cm.[2]

---

[1] Fl. Bărbulescu, I. St. Popescu et E. Segal, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 1 (1964).

[2] « Spravochnik khimika, » vol. 3, Moscou—Leningrad, 1964, p. 745.

A l'aide d'un système à vis qui relie les électrodes et les pastilles en contact intime, l'augmentation de pression à volume constant dûe à l'augmentation de température est compensée. Le dispositif contenant la cellule et le système de mesure est identique à celui décrit dans la note précédente.

RÉSULTATS

1. La pile qui comporte le système :

$$- \ Mg \mid MgSO_4 \cdot 7H_2O(s) \vdots NiSO_4 \cdot 7H_2O(s) \mid Ni \ +$$

dont les pastilles sont mises en contact intime ou séparées par une membrane en papier de filtre, ne débite, à la température ordinaire, aucune f.é.m. Si on l'introduit dans un thermostat à 100°, sa tension atteint une valeur maximum de 1,40 V, qui au bout d'environ une heure et demi tombe à zéro (fig. 1).

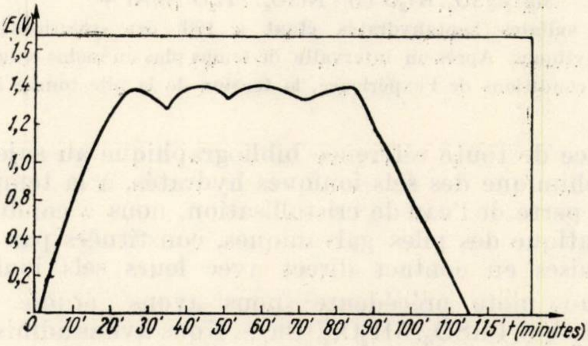


Fig. 1

Une pile réalisée avec le même système, à 25°, mais ayant les électrodes plongées dans les solutions molaires de leurs sulfates respectifs, débite la même tension, de 1,40 V, au lieu de 1,63 V, correspondant au procès réversible[2]. Par conséquent, il y a une polarisation de 0,21 V.

En amalgamant, dans ce cas, l'anode de magnésium, la polarisation est réduite, la tension de la pile atteignant 1,61 V, valeur très proche de celle théorique, d'équilibre.

Après la chute de la tension à zéro, nous avons mis en évidence, par analyse qualitative, dans la pastille de sulfate de magnésium, la présence des ions de nickel. Il y a donc diffusion du sulfate de nickel à travers le sulfate de magnésium à l'état cristallin, diffusion rendue d'autant plus possible par le fait que les rayons ioniques des deux cations sont identiques ($r_{Mg^{2+}} = r_{Ni^{2+}} = 0{,}74$ Å). [3]

---

[3] « Spravochnik khimika », vol. 1, Moscou – Leningrad 1962, p. 382, 383.

2. Si au lieu de deux pastilles de sels ioniques heptahydratés, nous introduisons entre les disques métalliques de magnésium et de nickel une pastille contenant un mélange des deux sulfates, en différentes fractions molaires x_1 et x_2, nous avons une pile comportant le système :

$$-\mathrm{Mg/MgSO_4\cdot 7H_2O}\,(x_1) + \mathrm{NiSO_4\cdot 7H_2O}(x_2)/\mathrm{Ni}\,+$$

La tension de cette pile ne dépend pas du rapport des fractions molaires et atteint la même valeur que celle étudiée précédemment, 1,40 V, mais cette tension dure plus longtemps, environ six heures, au bout desquelles elle tombe à zéro V (fig. 2).

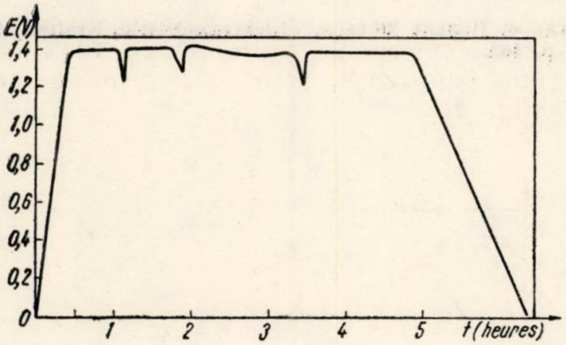


Fig. 2

Si on l'introduit ensuite dans un thermostat à 0°, la tension reste nulle, contrairement au système ($-\mathrm{Zn/ZnSO_4.7H_2O}(x_1)+\mathrm{CuSO_4.5H_2O}(x_2)\,|\,\mathrm{Cu}+$) étudié dans la note précédente où, en plongeant la pile, quand sa tension se réduisait à 0 V à 100°, dans un thermostat à 0°, elle retrouvait sa tension initiale, phénomène qui se reproduisait plusieurs fois.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Un système qui comprend une anode de magnésium et une cathode de nickel, mises en contact direct avec leurs sels ioniques heptahydratés, ne débite aucune f.é.m. à la température ordinaire. Introduite dans un thermostat à 100°, la tension de cette pile est de 1,40 V. Nous avons admis qu'à cette température, les sels ioniques forment dans leur eau de cristallisation, des solutions « extrêmement saturées ».

Quand la pile reste en circuit ouvert, les ions de nickel diffusent graduellement vers l'anolyte, diffusion d'autant plus favorisée que les rayons ioniques des cations sont identiques. Cette diffusion peut être évitée en fermant le circuit de la pile sur une forte résistance afin qu'elle débite constamment un faible courant. De cette manière la migration des ions de nickel vers la cathode les empêche de diffuser vers l'anode.

3. Après un intervalle de temps plus ou moins long, selon les conditions de l'expérience, la tension de la pile tombe à zéro par suite de la passivité mécanique de l'anode de magnésium. Sur la surface du magnésium, il se forme une couche visible, adhérente, insoluble, de $Mg(OH)_2$ suivant la réaction.

$$2Mg + O_2 + 2H_2O = 2Mg(OH)_2$$

Cette couche isole complètement l'anode de magnésium du reste de la solution et arrête pratiquement le courant.[4] La passivité mécanique pourrait aussi expliquer le fait que la tension de la pile tombée à zéro à 100° ne retrouve plus à 0° sa valeur initiale.

---

[4] R. Kremann et Robert Müller, « Elektromotrische Kräfte », Akademische Verlagsgesellschaft, 1930, p. 463.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 175 – 182 (1966)

EXCESS THERMODYNAMIC FUNCTIONS FROM CALORIMETRIC DATA

RODICA VÎLCU and FLORICA STANCIU

Physical Chemistry Laboratory, Bucharest University

Received July 3, 1965

The enthalpies, accompanying the formation of the binary systems $CCl_4 - C_6H_6$ and $n-C_7H_{16} - C_6H_6$, have been determined by mixing them in various proportions, at the temperatures 15, 25 and 35°. From the thermal coefficients of the enthalpies of mixing, the excess quantities of the system were calculated and expressed as a function of the composition and of the temperature, by means of the characteristic equations of the systems. The temperature changes at the time of the mixing were measured with an accuracy of $\pm 2 \times 10^{-4}$°, with the help of thermoresistive transducers.

Many values mentioned in the literature for the thermodynamic functions accompanying the mixing of liquids are deduced from the thermal coefficient of the excess Gibbs free energy; this method is however known to be inaccurate.[1] The thermal effects produced by the liquid mixing can be quite accurately determined by direct calorimetric measurements.[2] The values of the enthalpies of mixing measured at various temperatures, allow to compute rigorously the thermodynamic functions by excess of the existing systems.

The change of the mixing thermal effects as a function of the temperature at which the phenomenon appears, was emphasized experimentally, by working on a large number of binary and ternary liquid systems. The experiments led to the existence of some regularities : for some organic binary systems, such as n-alcohols and benzene, within a temperature of about 50° a linear increase of the mixing enthalpy with the temperature was obtained[3,5]; for some blended hydrocarbons, such as n-octane, n-hexane, n-heptane, n-hexadecane etc., a strong decrease of the heat of mixing with an increasing temperature is recorded[6]. These experimental results and many other empirical data concerning the dependence of thermal mixing effects on the temperature do not get together in a unitary theory. There are some theoretical interpretations of the experimental values obtained for the mixture functions of the non-ideal systems based on the results furnished by the statistic analysis of the excess values[7]; they cannot account however for the nature of their temperature dependence.

---

[1] J. R. Goates, R. J. Sullivan and J. B. Ott, *J. Phys. Chem.*, **63**, 589 (1959).

[2] A. G. Williamson, R. L. Scott, *J. Phys. Chem.*, **65**, 275 (1961).

[3] G. Scatchard, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3724 (1952).

[4] C. C. Tsao and J. M. Smith, *Chem. Eng. Progr. Symp. Series No. 7*, **49**, 107 (1953).

[5] H. W. Schnaible, H. C. van Ness and J. M. Smith, *Amer. J. Chem. Eng. Journ.* 2, 147 (1957).

In order to complete some previous calorimetric studies effected under standard conditions[8] we have determined, in this work, the thermal effects accompanying the forming of the binary systems $CCl_4-C_6H_6$ and $n\text{-}C_7H_{16}\text{-}C_6H_6$ by mixing them in various ratios, at different temperatures. From the thermal coefficients of the enthalpy of mixing, we have deduced the values of the excess functions of the system under study: the excess free energy and the excess entropy. The most simple ascertainment of the correspondence between the values of the Gibbs free energy and the measured heat of mixing consists, in a given temperature interval, in comparing the measured heats of mixing with the values deduced from the thermal coefficient of the mixing free energy. This statement is not yet the best one: an uncertainty of about 2 cal/mole in the excess isobar potential values ΔF^E, within an interval of 20°, would lead to an uncertainty of about 40 cal/mole in the thermal effect values ΔH^M. A better method for expressing the correlation between the quantities ΔF^E and ΔH^M is given by the well-known formula:

$$\frac{\partial\left(\frac{\Delta F^E}{T}\right)}{\partial T} = -\frac{\Delta H^M}{T^2} \tag{1}$$

which leads, after integrating between the temperature limits of T_1 and T_2, to the equation:

$$\frac{\Delta F_2^E}{T_2} - \frac{\Delta F_1^E}{T_1} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^M}{T^2}\, dT \tag{2}$$

The heat of mixing values can be obtained by an analytical relation expressing the dependence of this quantity on the physico-chemical parameters of the system, such as:

$$\Delta H^M = x_1 x_2[(a + bT) + (c + dT)(x_1 - x_2) + (e + fT)(x_1 - x_2)^2] \tag{3}$$

where x_1 and x_2 are the molar fractions of the solution components while $a \ldots f$ are specific constants of the system. This equation, substituted in the previous relation together with the excess free energy ΔF^E at the reference temperature T_1, allows to compute a series of values ΔF^E for the temperature range within which the form attributed to the enthalpy of mixing is respected (eq.3). The values of the reference isobaric thermal potential ΔF_1^E has been deduced from vapour pressure data, transcribed into equations showing the dependence of the Gibbs free energy on the physicochemical parameters. In the case of the carbon-benzene tetrachloride system, the Scatchard equation[9] was used for calculating the excess isobaric potential, while in case of the n-heptane-benzene system, the Brown and Ewald equation[10] was used. If in equation (2) one substitutes the $\Delta F^E / T_1 = \mathcal{A}$ ratio and the enthalpy of the mixing expression given by relation (3), one obtains the equation of the excess isobaric potential as a function of the system composition and temperature. By setting aside the index 2 of the first term in the first member of equation (2), we obtain the integrated expression of the excess free energy, valid within the temperature interval $T_2 - T_1$:

---

[6] L. H. Ruiter, *Rec. Trav. Chim.* **74**, 1131 (1955).

[7] Kai Liang, H. Eyring, Ray P. Marchi, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **52**, 1107 (1964).

[8] R. Vîlcu and F. Stanciu, *Anal. Univ. Bucureşti*, **42**, 87 (1963).

$$\Delta F^E = x_1 x_2 [a - bT \ln T (x_1 - x_2)(d \ln T - c) - (x_1 - x_2)^2 (fT \ln T - e) + \\ + \frac{T}{x_1 x_2} - (\mathcal{A} - \mathcal{B})] \tag{4}$$

where constants $\mathcal{A}$ and $\mathcal{B}$ are abbreviations of expressions in which the established reference quantities occur, liable to be replaced by known values.

The excess entropies of the systems were computed by making use of the well-known dependence relation between the molar variations of the enthalpy, the entropy and the excess isobaric potential, under constant temperature conditions:

$$T \Delta S^E = \Delta H^M - \Delta F^E \tag{5}$$

Equations (3), (5) and (6) were particularized for the systems of carbon-benzene tetrachloride and n-heptane-benzene by deducing from calorimetric data the excess functions of these binary systems.

The apparatus used for these determinations was the calorimeter described in a previous paper.[8] A thermoresistive transducer mounted in a resistance bridge coupled to a Diesselhorst potentiometer (Norma mod 54 D), provides for the measurement of the temperature variations accompanying the liquid mixing with an accuracy of $\pm 2 \times 10^{-4\circ}$, as well as the recording of these variations.[11] Technical data on the calorimeter and the electric circuit are to be found in the above mentioned papers.

---

[9] G. Scatchard, S. E. Wood and J. M. Mochel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 712 (1940).

[10] J. Brown and A. H. Ewald, *Austral. J. Sci., Res. A 4*, **198** (1951).

[11] R. Vîlcu and F. Stanciu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 685 (1964).

EXPERIMENTAL RESULTS

Two of the binary systems we had studied under standard conditions [8] were taken into account in order to determine experimentally the thermal coefficients of the enthalpies of mixing for various compositions of the solutions considered. The three working temperatures were: 15, 25 and 35°. For the equipment gauging, we have considered as the best reference system, the $CCl_4-C_6H_6$ mixture studied at 298.16°K under 1 atm, or at other temperatures considered by various researchers. [1,8] The enthalpies of mixing, occurring at the binary systems formed, were deduced from the calorimetric measurement results by equation (6):

$$(\Delta H_{12})_r = \left\{\frac{(\Delta H_{12})_{r-1}}{(n_2)_{r-1}}[(n_2)_{r-1} - z] + [C_r(\Delta T)_r]\frac{1}{(n_1)_r + (n_2)_{n-1} - z + y}\right\} \tag{6}$$

where

$(\Delta H_{12})_r$ is the heat of mixing of n_2 moles of component 2 with n_1, moles of component 1,

r — number of the determination,
$(n)_1$ — moles number of component 1,
$(n_2)_{r-1} - x + y = (n_2)_r$ — moles number of component 2,
z — concentration decrease of component 2 (in moles),
y — concentration increase of component 2 (in moles),
C — heat capacity of the system,
ΔT — temperature variation as recorded at the mixing.

From the $(\Delta H_{12})_r$ values, thus computed, the molar heats of mixing ΔH_{12}^M are deduced. These quantities can be expressed by equations of relation (3) type, for some given system categories and for a temperature range of about 50°. By using the experimental results on the heats mixing at a chosen temperature, and for six different compositions, we succeeded in determining for the systems under study, the six constants ($a \ldots f$) of equation (3).

For the $CCl_4-C_6H_6$ systems, the enthalpy of mixing dependence on temperature and composition is given in table 1, and expressed by the particular formula

$$\Delta H_{12}^M = x_1x_2[(-304.52 + 1.390T) - (9.191 - 0.0206T)(x_1 - x_2) + \\ + (12.682 - 0.0201T)(x_1 - x_2)^2] \tag{7}$$

where x_1 is the molar fraction of component 1 (C_6H_6) and x_2 the molar fraction of component 2 (admittedly CCl_4).

If these data are represented as a function of the composition (fig. 1), a parabola is obtained, for each temperature. The thermal effect corresponding to an equimolar composition of the mixture was then compared with the results obtained by other researchers for the heat of mixing of the $CCl_4-C_6H_6$ system. [1,12] The results they obtained at 25° for equal

---

[12] W. Schulze, *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, **197**, 105 (1951).

molar fractions, range from 21—30 cal/mole. Our results are in excellent agreement with that given by G. Scatchard. [9] By taking into account equation (2) and the particular results obtained for the $CCl_4-C_6H_6$

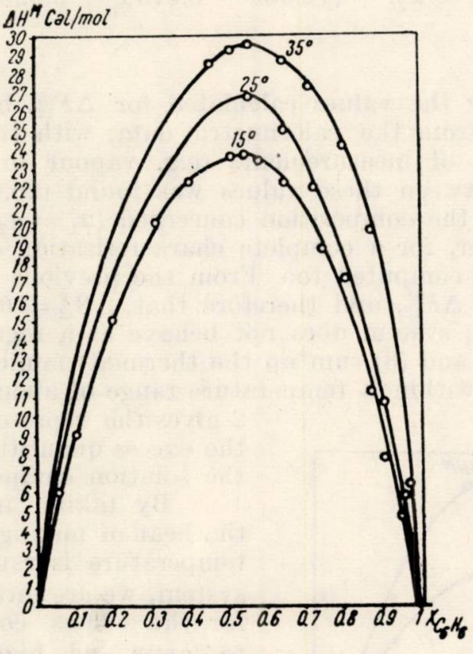


Fig. 1 — Heats of mixing for the $CCl_4 - C_6H_6$ systems.

Table 1

Heats of mixing for the $CCl_4-C_6H_6$ systems, at different temperatures

t = 15°		t = 25°		t = 35°	
$X_{C_6H_6}$	ΔH^M cal/mole	$X_{C_6H_6}$	ΔH^M cal/mole	$X_{C_6H_6}$	ΔH^M cal/mole
0.9500	4.55	0.9500	5.79	0.9500	7.32
0.9070	7.91	0.9070	9.95	0.9070	14.14
0.8133	14.79	0.8133	17.22	0.8133	19.79
0.7305	19.44	0.7305	22.10	0.7305	24.00
0.6557	22.05	0.6557	25.00	0.6557	27.33
0.5882	23.43	0.5882	26.00	0.5882	28.90
0.5273	23.75	0.5273	27.00	0.5273	29.81
0.4726	23.40	0.4726	26.40	0.4726	29.50
0.4281	22.87	0.4281	25.50	0.4281	28.62
0.2550	18.10				
0.2000	15.00				

system, the Gibbs excess potential of the system can be expressed as follows :

$$\Delta F^E = x_1x_2[(-304.52 - 9.204T - 1.390T\ln T) - (9.191 - 0.145T + 0.0201T\ln T)(x_1 - x_2) + (12.682 - 0.075T + 0.0201T\ln T)(x_1 - x_2)^2] \quad (8)$$

By comparing the values calculated for ΔF^E_{12}, by means of this equation deduced from the calorimetric data, with the values deduced from another type of measurements (e.g. vapour pressures [9]), a very good agreement between these values was found (20.02 cal/mole as to 19.59 cal/mole) for the composition concerned ($x_1 = x_2$), under standard conditions. Moreover, for a complete characterization of the system, its excess entropy was computed too. From the previous considerations we know that $\Delta H^M_{12} \neq \Delta F^E_{12}$, and therefore that $\Delta S^E_{12} \neq 0$, which indicates that the $C_6H_6-CCl_4$ system does not behave as a regular solution.

Equations (7) and (8) sum up the thermodynamic behaviour of the $CCl_4-C_6H_6$ binary within a temperature range of about 40° while figure 2 gives the representative curves of the excess quantities as a function of the solution compositions.

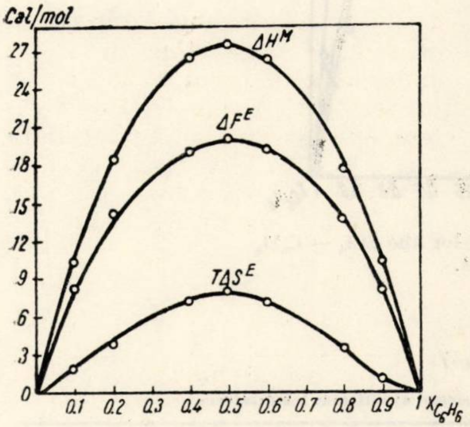


Fig. 2 — Excess thermodynamic functions for the $CCl_4 - C_6H_6$ systems.

By taking into account that the heat of mixing variation with the temperature is rather small in this system, we are entitled to extrapolate for the values corresponding both to lower and higher temperatures. Thus, we were able to obtain, even at 70°, accurate values for ΔH^M, comparable with the ones obtained by the calorimetric measurements of Scatchard [9] at the same temperature.

The heat of mixing of the *n-heptane-benzene* system is higher than that in the above example, less symmetrical in regard to the molar fractions of the components while being more dependent on the temperature. Table 2 contains the data on the heats of mixing at 15, 20 and 35°. These data are accurately given by the following equation :

$$\Delta H^M_{12} = x_1x_2[(2904.742 - 6.859T) - (1857.59 - 7.0693T)(x_1 - x_2) + (8743.68 - 29.070T)(x_1 - x_2)^2] \quad (9)$$

The linear dependence of ΔH^M on the temperature is explained by supposing that the difference between the heat capacities before and

Table 2

Heats of mixing for the n-$C_7H_{16}-C_6H_6$ systems, at different temperatures

t = 15°		t = 20°		t = 35°	
$X_{C_6H_6}$	ΔH^Mcal/mole	$X_{C_6H_6}$	ΔH^Mcal/mole	$X_{C_6H_6}$	ΔH^Mcal/mole
0.0811	52.50	0.2150	126.04	0.0811	51.16
0.1536	92.05	0.2505	148.21	0.1536	90.22
0.2188	135.71	0.3309	187.50	0.2188	120.55
0.2776	169.37	0.3793	201.86	0.2776	146.38
0.3309	199.33	0.4234	215.21	0.3309	177.30
0.3793	218.61	0.4636	222.02	0.3793	182.57
0.4234	231.80	0.5005	226.82	0.4234	194.00
0.4636	240.86	0.5343	229.51	0.4636	208.63
0.5005	240.03	0.5892	228.64	0.5005	200.92
0.7041	233.92	0.6500	222.53	0.5343	208.19
0.7339	218.06	0.8290	151.00		
0.7645	198.66	0.8791	122.65		
0.7960	177.02				
0.8282	144.00				

after the mixing is a constant within the temperature range considered. The graphical representation of the results (fig. 3), shows that the curve giving the dependence of the heat of mixing as a function of the molar fraction varies considerably with the temperature. By proceeding in a similar manner as for the previous system and by combining the data

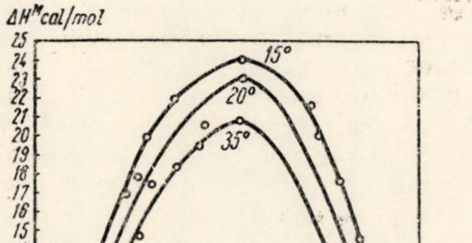


Fig. 3 — Heats of mixing for the n-$C_7H_{16}-C_6H_6$ systems.

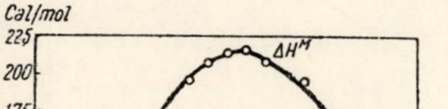


Fig. 4 — Excess thermodynamic functions for the n-$C_7H_{16}-C_6H_6$ systems.

concerning the liquid-vapour equilibrium at 40° with equation (9), we obtain, for ΔF^E, equation (10) which is valid within the temperature range 15–40°:

$$\begin{aligned}\Delta F^E = x_1x_2[(2904.742-47.739T+6.859T\ln T) - \\ -(1857.59-46.879T+7.0693T\ln T)(x_1-x_2)+ \\ +(8743.68-195.341T+29.07T\ln T)(x_1-x_2)^2]\end{aligned} \qquad (10)$$

The ΔF^E_{12} values as computed with the help of this equation from calorimetric data are in good agreement with those deduced from another type of measurements. Thus, at 80° under 1 atm, we obtained for ΔF^E 64.64 cal/mole in regard to 65.52 cal/mole as obtained by Brown and Ewald [10].

The excess quantities of the benzene-n-heptane system, at the temperature of 298.16°K, under 1 atm are given in figure 4, for various compositions.

The results obtained indicate an inverse ratio between the temperature and the enthalpies of mixing for the n-heptane-benzene system. On the contrary, in the case of the $CCl_4-C_6H_6$ system, the ratio between the enthalpies of mixing and the temperatures is a direct one.

The contribution of this work consists in determining the excess thermodynamic functions of the n-heptane-benzene system at temperatures ranging from 15–35°, by a method of adiabatic calorimetry. This system was moreover studied by the vapour pressure method [10] in the interval from 50–80°. Our results are expressed by equations giving accurately the thermodynamic behaviour of the mixtures for various temperatures and compositions and ascertaining the values of the excess functions up to 80°.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 183–189 (1966)

LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES SYSTÈMES $KI - NaI$ et $KI - PbI_2$ À L'ÉTAT FONDU

A. BOGACZ et ŞTEFANIA ZUCA

Académie de la République Socialiste de Roumanie, Bucarest
Institut de Chimie Physique

Reçu le 8 juin 1965

On étudie la conductibilité électrique des suivants mélanges binaires de sels fondus : $KI + NaI$ et $PbI_2 + KI$. On constate que dans le premier cas, les isothermes de conductibilité équivalente présentent des écarts négatifs de l'additivité qui vérifient la relation (1). Dans le deuxième cas, les isothermes de volume moléculaire aussi bien que celles de conductibilité équivalente offrent une allure caractéristique due à la présence dans l'état fondu, de l'ion complexe.

L'étude des propriétés thermodynamiques et de transport est utilisée de plus en plus afin d'obtenir des indications sur la structure ionique des sels fondus. Généralement on constate que les systèmes qui présentent de grandes déviations négatives de la loi de Raoult, présentent aussi pour la conductibilité de grandes déviations négatives de l'additivité.

Il faut mentionner que le nombre des travaux concernants la conductibilité des systèmes binaires de sels fondus est assez considérable.[1, 2]

Dans cette note nous présentons les résultats pour les systèmes : $KI - NaI$ et $KI - PbI_2$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les détails sur le montage expérimental utilisé dans les déterminations de conductibilité et densité, ainsi que le type de la cellule, se trouvent dans un travail antérieur.[3]

On n'a utilisé pour les déterminations que des substances *p.a.*, fondues dans l'atmosphère de HI sec. (plus exactement un mélange HI, H_2 et I_2 en équilibre) pour éloigner les traces d'hu-

---

[1] M. Blander, « Molten Salt Chemistry », Interscience Publishers. A division ot J. Wiley and Sons, New York, London, Sydney, 1964.

[2] *** « Molten Salt Data » – Electrical Conductance, Density and Viscosity, dans Technical Bulletin Series. Rensselaer Polytechnic Institute Troy, N. Y. 1964.

[3] I. G. Murgulescu et Ş. Zuca, *Studii şi Cercetări. Chim., Bucarest*, **7**, 325 (1959).

midité. Pour préparer les mélanges, les sels purs obtenus par cette méthode, étaient pesés et fondus directement dans la cellule dans l'atmosphère de HI.

A cause de la grande tension des vapeurs de PbI_2, pour éviter les variations de la concentration de PbI_2, dans le système $PbI_2 - KI$ les déterminations ont été faites rapidement et les valeurs obtenues ont subi des contrôles répétés en utilisant chaque fois des mélanges nouveaux.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Le système KI — NaI. La conductivité ($\varkappa$) et la densité (d) de ce système sont données dans les tableaux 1 et 2 de même que la conductibilité équivalente (λ_m)

Tableau 1

La conductibilité électrique du système NaI — KI

x_{KI}	675°		700°		725°		750°		775°		800°		825°		850°	
	$\varkappa^*$	λ_m^*	$\varkappa$	λ_m	$\varkappa$	λ_m	$\varkappa$	λ_m	$\varkappa$	λ_m	$\varkappa$	λ_m	$\varkappa$	λ_m	$\varkappa$	λ_m
1.—	—	—	1,330	90,92	1,382	95,41	1,433	99,93	1,478	104,11	1,521	108,23	1,561	112,23	1,598	116,09
0,8	1,414	92,15	1,462	96,20	1,510	100,32	1,557	104,47	1,599	108,35	1,641	112,32	1,680	116,15	1,718	120,00
0,6	1,574	98,71	1,624	102,80	1,675	107,03	1,722	111,08	1,766	115,01	1,807	118,83	1,845	122,52	1,881	126,14
0,4	1,789	107,74	1,843	112,02	1,892	116,07	1,939	120,07	1,985	124,08	2,026	127,86	2,065	131,58	2,103	135,32
0,2	2,036	117,65	2,093	122,04	2,144	126,15	2,195	130,33	2,241	134,30	2,285	138,22	2,326	142,02	2,362	145,60
0	2,400	132,10	2,455	136,30	2,509	140,52	2,558	144,53	2,604	148,44	2,647	152,26	2,687	155,96	2,724	159,56

* Les valeurs $\varkappa$ et λ_m sont données en $ohms^{-1}\ cm^{-1}$ respectivement $ohms^{-1}\ cm^2$.

Tableau 2

La densité du système NaI — KI ($d = a - bt$)

x_{KI}	a	$b.10^3$	Déviation standard	Intervalle de température °C
1.—	3,0973	0,9553	0,0003	695—925
0,8	3,1433	0,9559	0,0003	649—857
0,6	3,1817	0,9437	$0,0002_5$	612—857
0,4	3,2380	0,9506	$0,0004_7$	595—889
0,2	3,2891	0,9467	$0,0003_7$	627—866
0	3,3578	0,9392	$0,0002_5$	681—866

Dans le cas des sels purs, c'est à remarquer, que pour la conductibilité électrique de KI on a obtenu une bonne concordance (max. ± 0,3%) avec les valeurs de Yaffe et van Artsdalen, [4] tandis que pour NaI la conductivité, ainsi que sa dépendance de la température diffèrent sensiblement.

Le diagramme de fusion du système KI — NaI [5, 6] indique la présence d'une solution solide avec un minimum sur la courbe liquidus pour la fraction molaire NaI égal 0,58.

Ainsi qu'on pouvait prévoir et qu'il résulte de la figure 1 les isothermes de la conductibilité équivalente présentent seulement de petites déviations négatives de l'additivité sans aucun minimum ou point d'inflexion.

Les isothermes du volume molaire (fig. 1) sont aussi presque idéales.

Dans le travail mentionné [3] on a démontré que pour les systèmes qui forment des solutions solides ainsi que des eutectiques, les déviations de conductibilité équivalentes à l'additivité peuvent être exprimées par la relation suivante :

$$\lambda_m - \lambda_c = - a x_1 x_2 \qquad (1)$$

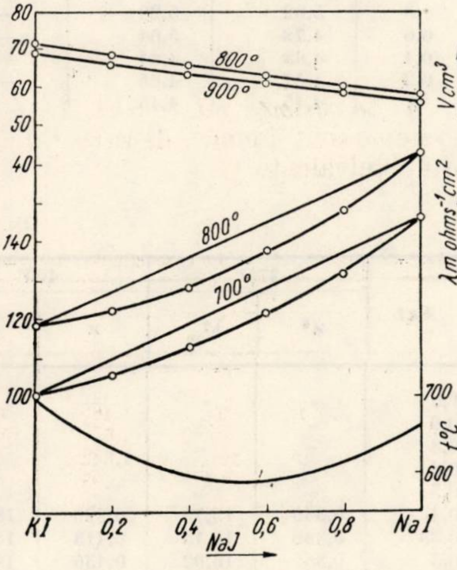


Fig. 1

Comme il résulte du tableau 3, cette relation este valable aussi pour ce système. Dans les colonnes 3 et 6 du tableau 3 on trouve aussi bien les écarts relatifs (en%). On voit que leurs valeurs numériques sont petites et ne dépassent pas 7%.

Tableau 3

Les déviations pour le système NaI— KI

x_{KI}	700° ($a = 26,9$)			800° ($a = 29,9$)		
	$(\lambda_m - \lambda_c)_{exp}$	$(\lambda_m - \lambda_c)_{calc}$	$100 \frac{\lambda_m - \lambda_c}{\lambda_m}$	$(\lambda_m - \lambda_c)_{exp}$	$(\lambda_m - \lambda_c)_{calc}$	$100 \frac{\lambda_m - \lambda_c}{\lambda_m}$
1,0	0	0	0	0	0	0
0,8	−3,80	−4,30	−3,95	−4,72	4,78	−4,36
0,6	−6,27	−6,46	−6,10	−7,01	7,18	−5,90
0,4	−6,13	−6,46	−5,47	−6,79	7,18	−5,31
0,2	−5,18	−4,30	−4,24	−5,23	4,78	−3,78
0	0	0	0	0	0	0

---

[4] E. R. van Artsdalen et I. S. Yaffe, *J. Phys. Chem.*, **59**, 118 (1955).

[5] S. N. Kurnakov et S. F. Zemczuzny, *Z. anorg. Chem.*, **52**, 186 (1907).

[6] F. P. Platonov, *Tr. Moskov o-ch. akad. im. Timiriazeva*, **36**, 42 (1946).

Tableau 4

L'énergie de l'activation et le coefficient exponentiel pour le système NaI—KI

x_{KI}	$A_m \cdot 10^{-2}$	$A_c \cdot 10^{-2}$	$(A_m - A_c) \cdot 10^{-2}$	E_m kcal/mol	E_c kcal/mol	$E_m - E_c$ kcal/mol
1	5,43	5,43	0	3,44	3,44	0
0,8	5,02	5,23	−0,21	3,19	3,21	−0,02
0,6	4,78	5,04	−0,26	2,97	2,98	−0,01
0,4	4,68	4,84	−0,16	2,77	2,75	+0,02
0,2	4,57	4,65	−0,08	2,55	2,52	+0,03
0	4,45	4,45	0	2,29	2,29	0

Tab

La conductibilité électrique

x_{KI}	375°		400°		450°		500°	
	$\varkappa^*$	λ^*_m	$\varkappa$	λ_m	$\varkappa$	λ_m	$\varkappa$	λ_m
1,0	—	—	—	—	—	—	—	—
0,9	—	—	—	—	—	—	—	—
0,8	—	—	—	—	—	—	—	—
0,6	—	—	—	—	—	—	—	—
0,5	—	—	—	—	—	—	0,566	27,98
0,4	0,345	15,75	0,396	18,22	0,500	23,37	0,601	28,55
0,33	0,360	16,18	0,413	18,71	0,517	23,79	0,621	29,02
0,3	0,385	16,92	0,436	19,31	0,538	24,20	0,640	29,24
0,2	0,403	17,16	0,456	19,56	0,561	24,42	0,663	29,30
0,1	—	—	0,475	19,76	0,582	24,57	0,689	29,51
0	—	—	—	—	0,603	24,70	0,712	29,59

* Les valeurs $\varkappa$ et λ_m sont données en ohms^{-1} cm^{-1} et ohms^{-1} cm^2.

Tableau 6

La densité du système KI — PbI$_2$ ($d = a - bt$)

x_{KI}	a	$b.10^3$	Déviation standard	Intervalle de température °C
1,0	3,0973	0,9553	0,0003	695—925
0,9	3,4549	0,9907	0,0006	660—748
0,8	3,7873	1,0099	0,0004	643—748
0,6	4,6430	1,3867	0,0003	515—700
0,5	4,9104	1,3640	0,0005	468—703
0,4	5,2492	1,4737	0,0006	351—706
0,33	5,4423	1,4881	0,0004	332—719
0,3	5,5592	1,5277	0,0011	337—700
0,2	5,8150	1,5218	0,0013	370—712
0,1	6,0796	1,5538	0,0011	394—700
0	6,3443	1,5938	0,0006	411—697

Pour ce système la variation de la conductibilité équivalente à la température est très bien exprimée par l'équation d'Arrhenius :

$$\lambda_m = A_m \, e^{E_m/RT}$$

qui nous a permis de calculer les valeurs de l'énergie d'activation (E_m) et celles de coefficient pré-exponentiel (A_m), présentées dans le tableau 4.

La concordance entre les valeurs expérimentales et celles calculées à l'aide de la règle d'additivité (E_c et A_c) se trouve dans les limites des erreurs expérimentales.

Système KI — PbI$_2$. Les conductibilités spécifiques ($\varkappa$), et équivalentes (λ_m) de ce système sont données dans le tableau 5 et la densité (d) dans le tableau 6.

leau 5

du système KI — PbI$_2$ fondu

550°		600°		650°		700°	
$\varkappa$	λ_m	$\varkappa$	λ_m	$\varkappa$	λ_m	$\varkappa$	λ_m
—	—	—	—	—	—	1,330	90,92
—	—	—	—	—	—	1,211	77,95
—	—	—	—	1,002	59,92	1,096	66,72
0,681	35,60	0,786	41,84	0,883	47,88	0,970	53,59
0,672	33,76	0,773	39,48	0,865	44,93	0,949	50,15
0,700	33,82	0,794	39,00	0,880	43,96	0,958	48,70
0,723	34,34	0,814	39,29	0,900	44,16	0,973	48,55
0,739	34,32	0,829	39,13	0,911	43,72	0,984	48,03
0,762	34,19	0,857	39,05	0,945	43,74	1,022	48,06
0,794	34,52	0,890	39,27	0,979	43,86	1,059	48,18
0,820	34,57	0,926	39,62	1,021	44,34	1,106	48,76

Il est nécessaire de mentionner que nos valeurs pour la conductivité ($\varkappa$) de PbI$_2$ sont environ 12% plus grandes que celles indiquées par Klemm.[2]

Nous avons constaté que la conductivité s'approche des valeurs obtenues par Klemm, seulement si l'on travaille en absence de l'atmosphère protectrice de HI. Mais dans ce cas les résultats ne sont pas reproductibles bien sûr à cause de la décomposition de PbI$_2$.

L'équilibre des phases dans le système KI — PbI$_2$ a été étudié par van Klooster et Stlarns[7] et Tovmasian et Pokotilo.[8]

Ces auteurs ont obtenu des résultats très différents en ce qui concerne la position de courbe liquidus et les composés chimiques présents dans le système qui sont les suivants : KI.2PbI$_2$[8] et KI.PbI$_2$[7] (fig. 2).

Les isothermes de la conductibilité équivalente présentés aussi dans la fig. 2 montrent des minimums près de la composition 40% mol. KI.

---

[7] H. S. van Klooster et E. J. Stlarns, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 4121, (1933).

[8] J. K. Tovmasian et N. M. Pokotilo, *Tr. Arovo-Tchernomorskovo inst. mekhaniz. sielsk. khoz.*, **2**, 87 (1940).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 183–189 (1966)

Ce minimum est plus marqué pour les basses températures, tandis que pour les températures élevées il est presque disparu. Son existence peut être attribuée à la présence des ions complexes dans le mélange fondu. De la fig. 2 on voit que l'isotherme du volume molaire présente des déviations positives de l'additivité. Il est bien connu que cette allure est la caractéristique des systèmes, comprenant des ions complexes dans la phase liquide.

Il est aussi à remarquer que les déviations relatives (en %) de l'additivité sont très grandes dans ce système (environ 40%) par rapport à celles du système KI — NaI (fig. 3). Aussi l'équation (1) n'est pas valable dans ce cas. Il résulte sans doute, que dans le système KI — PbI_2 sont présents des ions complexes.

Une parallèle entre les systèmes PbX_2 — KX, où $X = Cl^-, Br^-, I^-$, nous fait voir que les isothermes de λ_m présentent pour tous les cas un minimum qui est plus marqué pour les mélanges des bromures et qui diminue vers ceux des iodures (fig. 4). Les déviations de l'additivité suivent aussi cette régularité, elles décroient dans le même sens (fig. 5).

Ce comportement contrevient à celui qu'on attendait. En vérité on croyait être en droit d'obtenir les déviations les plus grandes pour le système PbI_2 — KI pour lequel les ions complexes auraient dû être plus stables à cause de la grande polarisabilité d'ion I^-. Cette irrégularité peut être expliquée si nous comparons les diagrammes de fusion (fig. 6). On voit que la différence entre la température de fusion des composées chimiques et la température des eutectiques décroit de $2PbBr_2.KBr$, vers $2Pb\,Cl_2.KCl$ et $2\,Pb\,I_2.KI$. A l'état liquide les ions complexes

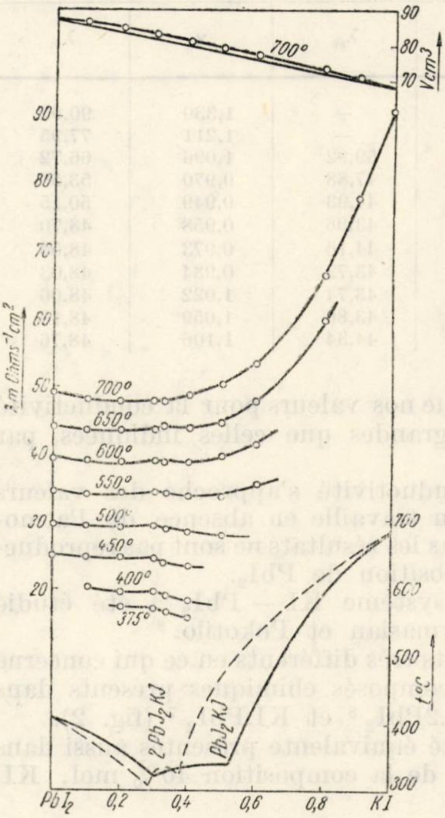


Fig. 2.
------ selon Tovmasian et Pokotilo[8];
———— selon Klooster et Stlarns[7].

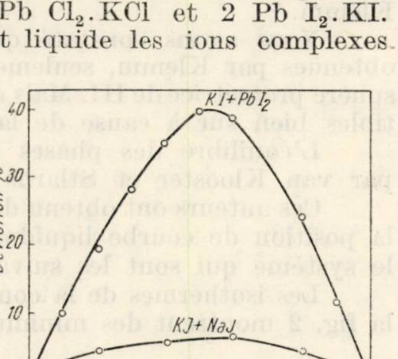


Fig. 3

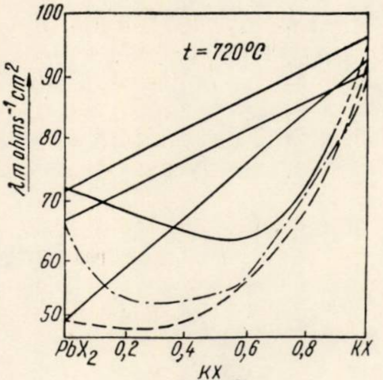


Fig. 4.
———— $PbCl_2$-KCl selon Bloom et Heymann[9], —·—·—·— $PbBr_2$-KBr (ϰ) selon Lantratov et Moisieva[10], (d) selon Murgulescu et Zuca[11], — — — — PbI_2—KI

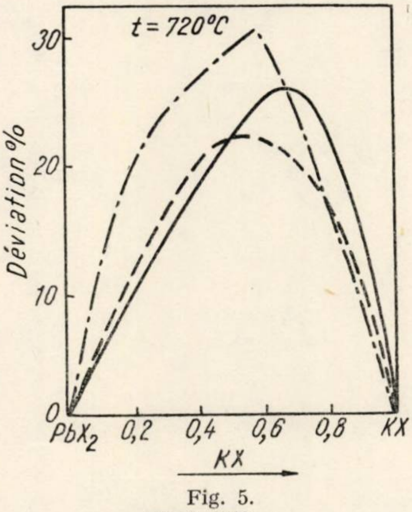


Fig. 5.
———— $PbCl_2$-KCl ; ·—·—·—·— $PbBr_2$-KBr ; — — — — PbI_2 KI

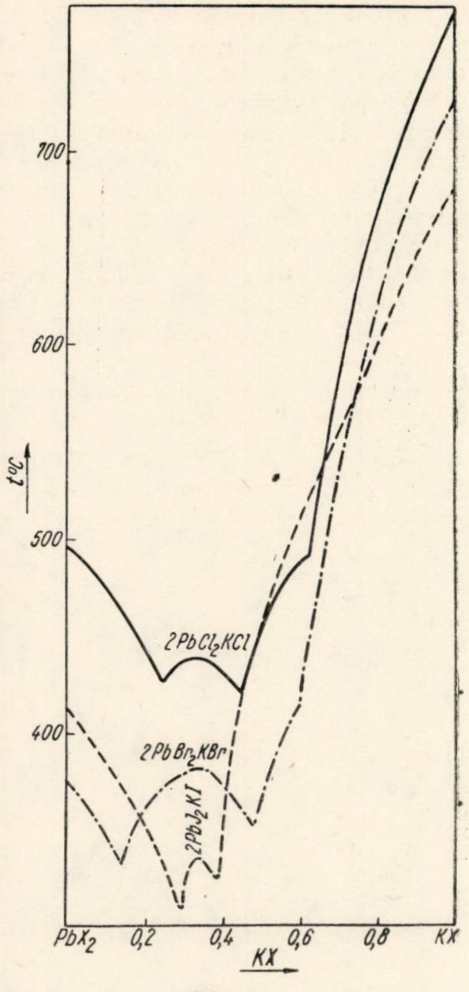


Fig. 6.
———— $PbCl_2$-KCl selon Lorentz et Ruckstuhl ;[12] ·—·—·—·— $PbBr_2$-KBr selon Gromakov ;[13] — — — — PbI_2—KI selon Tovmasian et Pokotilo[8].

correspondants auront une stabilité qui suivra la même succession, ce qui ressort assez nettement de l'étude de conductibilité (fig. 4 et 5).

Les auteurs désirent remercier tout spécialement M. Prof. I. G. Murgulescu pour ses précieux conseils.

[9] H. Bloom et E. Heymann, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **A. 188**, 392 (1947).
[10] M. F. Lantratov et O. F. Moisieva, *Zhur. prikl. Khim.*, **36**, 2201 (1963).
[11] I. G. Murgulescu et S. Zuca, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 129 (1965).
[12] R. Lorenz et W. Ruckstuhl, *Z. anorg. Chem.*, **51**, 71 (1906).
[13] S. D. Gromakov, *Zhur. fiz. Khim.*, **24**, 641 (1950).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 191–205 (1966)

DIE VIBRIERENDE ELEKTRODE IN DER ELEKTROCHEMIE

GHEORGHE FACSKO

aus dem Laboratorium für Elektrochemie, Polytechnisches Institut, Timişoara

Eingegangen am 29. April 1965

Im letzten Jahrzehnt trat in der Elektrochemie eine neue Elektrolysentechnik auf, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode unter entsprechender Frequenz und Amplitude vibriert wird. In der Arbeit wird die Wirkung der Vibration auf das Elektrodenpotential, auf die Überspannung, auf die Struktur des Metallniederschlages, sowie die analytischen und industriellen Anwendungen der vibrierenden Elektrode geschildert.

Die hervorragenden Einflüsse des Ultraschalles auf die Elektrodenprozesse, sowie die Feststellung, daß sich diese in erster Reihe als ein heftiges Rühren äußern, in Betracht ziehend, wäre es zu erwarten gewesen, daß parallel mit den Studien und Anwendungen des Ultraschalles in der Elektrochemie, auch den niederen Frequenzen gebührende Aufmerksamkeit geschenkt worden wäre, umso mehr, als die nötigen Energien in diesem Fall viel kleiner und betreffende Apparatur unvergleichlich einfacher ist.

Überraschenderweise wird aber festgestellt, daß Studien über den Einfluß der Vibration der Elektrode auf die Elektrodenprozesse viel später begannen und die Zahl der dieses Problem behandelnden Veröffentlichungen klein ist. Nur in letzter Zeit wurde ein gesteigertes Interesse hinsichtlich der Anwendung der mit niederer Frequenz vibrierenden Elektroden auf verschiedenen Gebieten der Elektrochemie festgestellt.

Da in der Fachliteratur eine zusammenfassende Arbeit über die bisherigen Anwendungen der vibrierenden Elektroden fehlt, achte ich gegenwärtige Arbeit als nicht interessenlos.

Bevor ich zu den Anwendungen der vibrierenden Elektrode übergehe, möchte ich zuerst einige allgemeine Probleme erörtern.

EINFLUSS DER VIBRIERENDEN ELEKTRODE AUF DAS ELEKTRODENPOTENTIAL

Die erste Anwendung der vibrierenden Elektrode wurde von Şt. Procopiu und Mitarbeiter, beim Studium der motoelektrischen Potentiale gemacht.[1] In diesen Arbeiten wird aber kein prinzipieller Unterschied zwischen Drehen und Vibrieren gemacht, wobei im allgemeinen nur von einer „bewegungselektromotorischen Kraft", die bei der Bewegung des Metalls im Elektrolyten auftritt, gesprochen wird.

Als Bewegungsweise der Elektrode wird außer ihrer Drehung auch eine Beklopfung mit einem Klingelsystem benützt, was ja eigentlich einer Vibration gleichkommt.

Im Rahmen dieser Studien stellen die Autoren fest, daß sich das Potential einer Elektrode als Folge ihrer Bewegung verändert, wobei es sich zu positiveren oder negativeren Werten – in Abhängigkeit von der Natur des Elektrometalls – verschiebt. So z. B. verschiebt sich das Potential im Falle des Bleis, Nickels, Eisens, Aluminiums und Zinks zu positiveren Werten, wobei die Verschiebung im Falle des Silbers und Kupfers zu negativeren Werten erfolgt. Der Einfluß der Bewegung auf die Verschiebung des Potentials ist am Anfang betonter, wobei dann das Potential mit steigernder Geschwindigkeit sich einem Grenzwert nähert.

Die Autoren nehmen an, daß diese Wirkung den Veränderungen in der Struktur der elektrischen Doppelschicht, als Folge der Bewegung zuzuschreiben ist, wobei der Höchstwert der Potentialverschiebung praktisch mit dem Wert des elektrokynetischen Potentials übereinstimmt.

EINFLUSS DER ELEKTRODENVIBRATION AUF DIE ÜBERSPANNUNG

Eine von den meist erscheinenden Überspannungsformen ist die Diffusionsüberspannung. Ihr Erscheinen, z. B. an der Kathode, ist der Tatsache zu verdanken, daß die Beförderung der Ionen zur Elektrode mit begrenzter Geschwindigkeit stattfindet und als Folge ihres Abscheidens, der Raum in nächster Nähe der Elektrode an Metallionen verarmt, wodurch sich das Elektrodenpotential:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\mathrm{Me}} + z \tag{1}$$

mit dem Werte

$$\eta_{\mathrm{D}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{I_d}{I_d - I} \tag{2}$$

zu negativeren Werten verschiebt.

---

[1] Şt. Procopiu, *Anal. Şti., Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, Sect. I*, **7**, 224 (1912); *Bull. Sci. Acad. Roumaine*, **3**, 187 (1915); *Compt. rend.*, **161** 492 (1915); *J. Chim. phys.*, **27**, 29 (1930).

Hierin ist η_D die Diffusionsüberspannung, I die Stromstärke, und I_d der Diffusionsstrom.

Der Diffusionsstrom wird von der Gleichung

$$I_d = \frac{zF\ SD}{\delta} \cdot c = K \, . \, c \tag{3}$$

wiedergegeben, wobei S die Elektrodenoberfläche, D der Diffusionskoeffizient des sich abscheidenden Iones und δ die Diffusionsschichtdicke ist.

Aus Gleichung (2) und (3) geht hervor, daß der Diffusionsstrom um so größer, und somit die Diffusionsüberspannung um so kleiner ist, je größer der Diffusionskoeffizient und je kleiner die Diffusionsschichtdicke ist.

Der Diffusionskoeffizient kann durch das Erwärmen der Lösung vergrößert werden. Sein Temperaturkoeffizient kommt jenem der Leitfähigkeit gleich, d. h. 2% pro Grad.

Auf die Diffusionsschichtdicke hat das Rühren der Lösung bzw. die in nächster Nähe der Elektrode geschaffenen hydrodynamischen Bedingungen, einen bedeutenden Einfluß. Deshalb ist es zu erwarten, daß das Vibrieren der Elektrode einen besonders starken Einfluß auf die Diffusionsüberspannung und die Größe des Diffusionsstromes hat.

A. I. Lindsey [2] hat ein systematisches Studium über den Einfluß der Frequenz und Amplitude der Vibration auf den Diffusionsstrom an einer Platin-Mikroelektrode durchgeführt.

Die Elektrode wurde dabei folgendermaßen vibriert: bei niederen Frequenzen mittels eines elektrischen Motors mit verstellbarer Tourenzahl, welcher mit Hilfe eines Exzenters einen Hebel, an dem die Elektrode befestigt war, auf und ab bewegte, und bei höheren Frequenzen, bis zu 140 Hz, mit Hilfe eines gewöhnlichen elektromagnetischen Massageapparates, der durch einen Leistungsverstärker von einem Frequenzgenerator gespeist wurde. Die Amplitude konnte durch das Verfolgen eines Punktes auf der Elektrode, mit Hilfe eines mit einem Okularmikrometer versehenen Mikroskopes bestimmt werden.

Die Studien wurden auf einer Bromlösung durchgeführt, da sich diese auf der Elektrode vor dem Sauerstoff reduziert und so nicht die Entfernung des Luftsauerstoffes benötigt.

Den Einfluß der Vibrationsfrequenz der Elektrode bei konstanter Amplitude auf die Größe des Diffusionsstromes verfolgend, stellt der Autor eine direkte Proportionalität bis zu einer Frequenz von 40 Hz fest, wonach die Größe des Diffusionstromes von der Frequenz unabhängig wird. Die Versuchsdaten des Autors werden in Abbildung 1 wiedergegeben.

Den Einfluß der Amplitude der Elektrovibration auf die Größe des Diffusionsstromes verfolgend, stellt man eine dem Falle der Frequenz ähnliche Abhängigkeit fest. Bei kleinen Amplituden ist ein lineares Anwachsen festzustellen, wobei bei großen Amplituden, der Wert des

---

[2] A. J. Lindsey, *J. Phys. Chem.*, **56**, 439 (1952).

Diffusionsstromes von der Amplitude unabhängig wird. Abbildung 2 gibt diese Abhängigkeit wieder. Aus diesem Verhalten schließt der Autor, daß in beiden Fällen die relative Geschwindigkeit der Elektrode gegenüber der Lösung ausschlaggebend ist. Mit dem Ansteingen dieser Geschwindigkeit wird die Diffusionsschicht in nächster Nähe der Elektrode immer kleiner, wobei sie bei sehr hohen Geschwindigkeiten nach einem Grenzwert strebt.

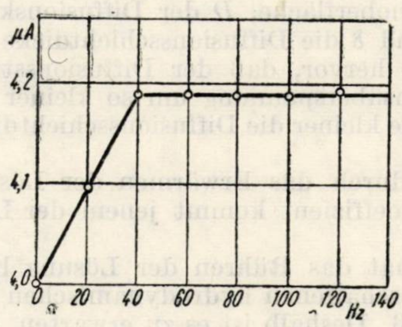


Abb. 1. — Der Einfluß der Vibrationsfrequenz auf den Diffusionsstromwert. Platindrahtelektrode mit einer Oberfläche von 0,0490 cm². Temperatur — 14°. Lösung 0,00910 Äqiuv. g/1 Br_2. Amplitude etwa 0,09 cm. Nach A. J. Lindsey.[3]

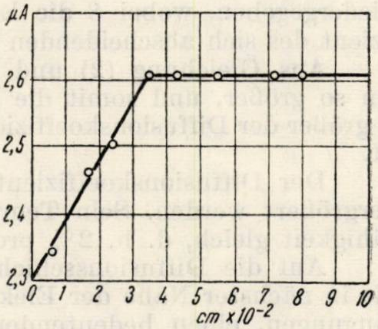


Abb. 2. — Der Einfluß der Vibrationsamplitude auf den Diffusionsstromwert. Platindrahtelektrode mit einer Oberfläche von 0,0490 cm². Temperatur — 18°. Lösung 0,00477 Äquiv. g1 Br_2. Frequenz — 100 Hz. Nach A. J. Lindsey.[3]

Unsere Ergebnisse [3] hinsichtlich des Einflusses der Elektrodenvibration auf die Größe des Diffusionsstromes im Falle des Oxydationsprozesses des zweiwertigen Eisens zum dreiwertigen, in schwefelsaurem Medium, bestätigen im allgemeinen obige Ergebnisse.

Auch wir stellen ein starkes Anwachsen des Diffusionsstromes fest. Wie aus Abbildung 3 ersichtlich, kann durch das Vibrieren der Elektroden, der Diffusionsstromwert bis zu 10fach gegenüber dem entsprechenden Stationärwert gesteigert werden. Er ist größer als bei einer rotierenden Elektrode derselben Oberfläche, was wir der Tatsache zuschreiben, daß die beim Rotieren an der Elektrode haftende Filmschicht durch das Vibrieren reißt und sich so die Diffusionsschichtdicke weiter vermindert.

Zum Unterschied von den Ergebnissen des zitierten Autors konnten wir die überraschende Feststellung machen, daß der Wert des Diffusionsstromes nicht nach einem Grenzwert strebt, sondern fortlaufend wächst. Die Kurve, die den Einfluß der Vibrierungsamplitude auf den Diffusionsstrom widergibt, scheint aus zwei verschieden geneigten Geraden, zwei verschiedene Erscheinungen darstellend, zu bestehen. In der Abbildung erscheint der Knick der Kurve bei 0,6 mm bzw. bei einer mittleren Geschwindigkeit der vibrierenden Elektroden von 9,32 cm/Sek.

---

[3] GH. FACSKO, Dissertationsarbeit.

Als Erklärung dieses Verhaltens nehmen wir an, daß der Einfluß bis zu einer mittleren Geschwindigkeit von ungefähr 10 cm/Sek. in erster Reihe in der Herabsetzung der Diffusionsschichtdicke und damit der Diffusionsüberspannung besteht. Bei mittleren Geschwindigkeiten von mehr als 10 cm/Sek. ist die Wirkung des Vibrierens auf die Diffusionsüberspannnung vernachlässigbar, dafür aber beeinflußt sie weiter die Durchtrittsüberspannung des Oxydationsprozesses des zweiwertigen Eisenions.

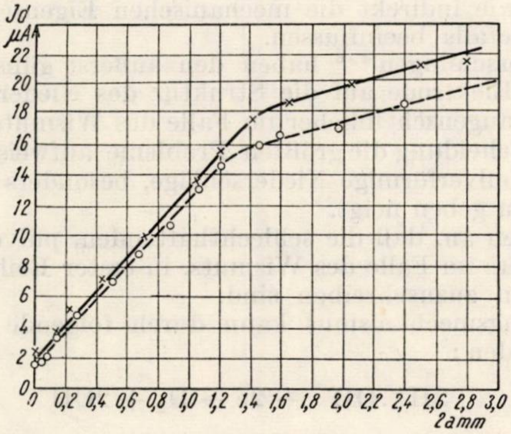


Abb. 3. — Der Einfluß der Vibrationsamplitude der Mikroelektrode auf den Diffusionsstromwert. Platindrahtelektrode mit einer Oberfläche von 0,0640 cm². Temperatur — 25°. Lösung — 10^{-4}M$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ in 2.10^{-1} H_2SO_4. Angelegte Spannung 0,7V. Vibrierungsfrequenz — 35 Hz. Nach Gh. Facsko.[4]

Wir betrachten, diese in der Fachliteratur nicht angegebene Wirkung der Elektrodenvibration auf die Durchtrittsüberspannung als äußerst wichtig, da sie auch einen prinzipiellen Unterschied zwischen dem Vibrieren und Rotieren der Elektrode anzeigt.

EINFLUSS DER ELEKTRODENVIBRATION AUF DIE STRUKTUR DES NIEDERSCHLAGES

Der unter dem Namen ,,Elektrokristallisation" bekannte Prozeß, der Bildung und des Wachsens der, durch die Abscheidung der Metallionen hervorgegangenen Metallkristalle, wird von der Überspannung stark beeinflußt. Je größer diese ist, um so mehr wird die Bildung der Kristallisationskeime auf Kosten ihres Weiterwachsens gefördert. Deshalb wird die Struktur des Niederschlages, ob er makro- oder mikrokristallin, schwammartig, dendrisch, usw. ist, sowie die Textur, d.h. die Orientierung der Kristallachsen, des abgeschiedenen Metalls von der Größe der Überspannung abhängen.

Von der Struktur und Textur des Metalles hängen eine Reihe von mechanischen Eigenschaften wie Härte, mechanischer Widerstand, Duktilität, usw., sowie die Reflexionskapazität des Lichtes, welche die Eigenschaft des Metalls glänzend oder matt zu sein bewirkt, ab.

Da das Vibrieren der Elektrode einen starken Einfluß auf die Größe der Überspannung hat, wird sie somit — im allgemeinen — die Struktur und Textur, sowie indirekt die mechanischen Eigenschaften des niedergeschlagenen Metalls beeinflussen.

Unsere Forschungen [4-6] haben den äußerst günstigen Einfluß der Vibrierung der Elektrode auf die Struktur des Niederschlages bewiesen. Der Einfluß ist augenscheinlicher im Falle des Wismuts, das bei der elektrolytischen Abscheidung die größten Probleme aufweist, da es mehr als andere Metalle pulverförmige Niederschläge, besonders bei etwas höheren Stromdichten, zu geben neigt.

Wir nehmen an, daß die schlechthaftenden, pulverförmigen Niederschläge, besonders im Falle des Wismuts, in erster Reihe der Fällung von basischen Salzen zuzuschreiben sind.

Ihr Bildungsmechanismus kann durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:

$$2H^+.OH^- + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad (4)$$

und

$$BiCl_3 + 2OH^- \rightarrow BiOCl + H_2O + 2Cl^- \qquad (5$$

Weil sie an der Kathode adsorbiert werden, erschweren diese basischen Salze einerseits das gleichförmige Wachsen der Kathode und andererseits verleiben sie sich dem abgeschiedenen Metall ein. Deshalb wird durch das Verhindern der Bildung von OH^--Ionen und des Sinkens des Säuregehaltes in nächster Elektrodennähe die Bildung von gleichförmigen und guthaftenden Niederschlägen begünstigt.

Wir haben gezeigt, daß das Vibrieren der Elektrode die Diffusionsüberspannung in größerem Maße als sein Rotieren herabsetzt.

Durch die Herabsetzung der Überspannung wird einerseits die Entladung der H^+-Ionen und somit die Bildung der OH^--Ionen verhindert, und andererseits, wenn sich auch OH^--Ionen bei der Kathode bilden, diffundieren diese viel schneller in die Lösung, wodurch der pH-Wert in nächster Elektrodennähe nicht so stark ansteigen kann.

Unsere Versuchsergebnisse bestätigen den günstigen Einfluß des Vibrierens auf die Metallniederschläge.

Dieser Einfluß ist im Falle des Wismuts besonders betont. Indem die Spannung bei der Bestimmung des Wismuts mit stationärer Elektrode nicht 1,9 V am Anfang und nicht 1,5 V am Ende der Elektrolyse überschreiten darf, da sich ansonsten pulverförmige schlechthaftende Niederschläge

---

[4] Gh. Facsko, *Studii şi Cercetări Şti., Chim. Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **2**, 143 (1955).

[5] Gh. Facsko und I. Rădoi, *Studii şi Cercetări Şti., Chim. Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **5**, 107 (1957).

[6] Gh. Facsko, *Studii şi Cercetări Şti., Chim. Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **4**, 91 (1957).

bilden, kann man mit vibrierender Elektrode ohne Gefahr mit einer konstanten 2- oder 2,2 V-Spannung, bis zum Ende der Elektrolyse arbeiten. Die Niederschläge sind bester Struktur, kompakt, festhaltend und haben eine graurosa Farbe.

Nach diesem kurzen Überblick hinsichtlich einiger allgemeiner Betrachtungen bezüglich der Wirkung des Vibrierens der Elektrode, gehen wir nun zu den Anwendungen der vibrierenden Elektrode — in erster Reihe auf dem Gebiete der analytischen Chemie — über.

ANWENDUNGEN DER VIBRIERENDEN ELEKTRODE IN DER POLAROGRAPHIE

Die Quecksilber-Tropfelektrode, die im allgemeinen in der Polarographie verwendet wird, weist mehrere Unzulänglichkeiten auf: 1. der Ladungsstrom ist wegen der Erneuerung der Tropfen beträchtlich groß, und beschränkt die Methode auf nicht zu verdünnte Lösungen, 2. sie weist polarographische Maximen auf, 3. für die Reduktion von Ionen mit zu positivem Standardpotential, sowie für Oxydationsreaktionen, die bei positiveren Potentialen als + 0,35 V stattfinden, kann sie nicht verwendet werden, da bei diesem Potential die anodische Auflösung des Quecksilbers beginnt.

Deshalb wurden in letzterer Zeit in der Praxis der Polarographie feste Mikroelektroden, besonders aus Platin, eingeführt. Die stationäre feste Mikroelektrode — ein in einer Glasröhre geschweißter, einige mm-langer, Platindraht — weist den Nachteil auf, daß die Diffusionstromstärke als Folge des Entfernens der Diffusionsfront von der Elektrodenoberfläche nicht konstant ist, sondern mit der Zeit sinkt. Außerdem wird der Diffusionsstromwert von zufälligen Erschütterungen stark beeinflußt.

Um diese Nachteile auszuschalten, muß die feste Elektrode konstant und reproduzierbar bewegt werden. Für diesen Zweck ist das Vibrieren äußerst vorteilhaft.

1948 beschreiben E. D. Harris und A. J. Lindsey [7] zum ersten mal die Verwendung einer vibrierenden Mikroelektrode in der Polarographie. Sie zeigen, daß man mit Hilfe einer unter 100 Hz-Frequenz und einer größeren Amplitude als seine lineare Länge vibrierten Platinmikroelektrode reproduzierbare Polarogramme erhält.

Dieselben Autoren[8,9] verwendeten später die vibrierende Platinmikroelektrode in der amperemetrischen Titration des Jods mit Thiosulfat, des dreiwertigen Arsens mit Jod und des dreiwertigen Arsens und Antimons mit Bromat, und erzielten eine Genauigkeit von ± 0,1 %. Die verwendete Mikroelektrode bestand aus einem 0,5 mm dicken, 2 mm langen Platindraht und wurde mit Hilfe eines, direkt vom Netz gespeisten elektromagnetischen Massagegerätes unter einer Amplitude von 3 mm vibriert. Die ausführlichere Beschreibung wurde von den Autoren erst in einer neueren Arbeit veröffentlicht. [10]

---

[7] E. D. Harris und A. J. Lindsey, *Nature*, **4115**, 413 (1948).

[8] E. D. Harris und A. J. Lindsey, *Analyst*, **76**, 647 (1951).

[9] E. D. Harris und A. J. Lindsey, *Analyst*, **76**, 650 (1951)

Die vibrierende Platinmikroelektrode wurde auch von anderen Autoren für amperemetrische Titrationen verwendet. So z.B. verwenden Sheldon, Rosenberg, J. G. Perrone und P. L. Kirk [11] diese Elektrode zur amperemetrischen Titration der SH-Gruppe mit Silber bis zu sehr kleinen Quantitäten von 1—2 Mikrogrammen. Die Elektrode war ein Platindraht, der mit Hilfe eines Rührers, dessen Bau von den Autoren nicht angegeben ist, vibriert wurde.

Sarkar B., C. Ray und R. Silvaraman [12] verwenden ebenfalls eine Platin-Mikroelektrode zur amperemetrischen Bestimmung von Cystin und Cystein mit Silber. Die mit einer Platinspitze vorgesehene 2,5 cm lange und 0,5 mm dicke Elektrode, wurde mit Hilfe eines mit 2 V gespeisten elektrischen Relais vibriert.

E. R. Roberts und J. S. Meel [13] verwenden die vibrierende Platinmikroelektrode zur polarographischen Bestimmung der Alkylperoxyde. Das von ihnen verwendete Elektrodensystem bestand aus zwei identischen Pt-Elektroden, solidarisch verbunden, wodurch sie in gleicher Phase und mit derselben Amplitude vibrierten. Zu einem gewissen Zeitpunkt funktionierte eine von den beiden Elektroden als Kathode der polarographischen Zelle, indem die andere mit einer als Anode verwendeten Kalomelelektrode kurzgeschlossen war. Mit Hilfe eines Multivibrators, der zwei Relais steuerte, konnten die elektrischen Anschlüsse beider Elektroden nach gleichen Intervallen kommutiert werden, so daß jede Elektrode für die gleiche Zeitspanne abwechselnd polarisiert und depolarisiert wurde. Diese Elektrode wurde mit Hilfe eines elektrodynamischen Lautsprecher-Systems unter einer Frequenz von 50 Hz und einer Amplitude von einigen mm vibriert.

Die Überprüfung der Methode in einer Kadmiumsulfatlösung in Kaliumchloridgrundlösung zeigte, daß die Treppen der Polarogramme viel ausgeprägter als im Falle einer einzigen, fortdauernd polarisierten, Elektrode sind. Im Falle der Bestimmung des Ethylperoxydes, im Bereich der 10^{-4}— 10^{-3} M-Konzentration, angewandt, war der Diffusionsstrom mit der Konzentration proportional.

L. Jensovsky [14] baut durch die Umänderung eines polarisierten Relais ein Vibrierungssystem, das das Vibrieren unter 50 Hz und 0,5 mm Amplitude, unabhängig von der Netzspannung, aufrechterhält. Die Beständigkeit der Bewegung wurde an Hand der anodischen Wellenhöhe des Jodes, die sich bei der Änderung der Spannung von 220 bis 105 V um nicht mehr als 1% veränderte, überprüft.

Jensovsky's Apparat wurde auch von A. A. Vlcek [15] beim polarographischen Studium des Kobaltcarbonyls $Co_2(CO)_8$ angewandt. Aus den erhaltenen Polarisationskurven zieht er Schlußfolgerungen bezüglich der Redox-Eigenschaften und der elektronischen Struktur des Kobaltkarbonyls, sowie jener des Reduktionsproduktes $Co(CO_4)^-$.

---

[10] A. J. Lindsey, *Analyt. Chim. Acta*, **13**, 200 (1955).

[11] S. Rosenberg, J. C. Perrone und P. L. Kirk, *Analyt. Chem.*, **22**, 1186 (1950).

[12] Ray B., C. Sarkar und R. Silvaraman, *Analyst*, **81**, 668 (1956).

[13] E. R. Roberts und J. S. Meek, *Analyst*, **77**, 43 (1952).

[14] L. Jensovsky, *Chem. Tech.*, **8**, 360 (1956).

[15] A. A. Vlcek, *Col. Czech. Chem. Comm.*, **24**, 1748 (1959).

F. Oehme und D. Noak [16] beschreiben ebenfalls einen Vibrierungsapparat, der auf Grund des elektrischen Klingel-Prinzips arbeitet, und verwenden ihn beim polarographischen Studium der Reduktion des Kadmiums, Thalliums und Sauerstoffes auf Platin-, Gold- und Silbermikrokathoden, sowie bei der Oxydation der Askorbinsäure auf einer Platinmikroanode.

I. P. Alimarin und Z. A. Gallai [17] überprüfen die Anwendbarkeit der vibrierenden Platinmikroelektrode in der Ultramikroanalyse. Die aus einem 0,5 mm dicken und 4 mm langen Platindraht bestehende Elektrode wurde mit Hilfe einer elektrischen Klingel oder eines Relais unter 50 Hz Frequenz und 0,2—0,5 mm Amplitude vibriert. Im Falle der Oxydation des zweiwertigen Eisensulfats ist der Diffusionsstrom mit der Konzentration proportional und eignet sich sehr gut zur amperemetrischen Bestimmung des Eisens. Bei der Titration von 1—2 cm^3 einer 2.10^{-4} N $FeSO_4$-Lösung mit einer 2.10^{-3} N $K_2Cr_2O_7$-Lösung war die Genauigkeit ± 1%.

I. T. Stock [18] veröffentlicht eine Synthesearbeit über die Verwendung der festen Elektroden in der amperemetrischen Titration in der er auch den festen vibrierenden Elektroden die gebührende Aufmerksamkeit schenkt.

J. C. Maroni, E. Authier-Cabibel und Tremillon [19] untersuchen die elektrochemische Herstellung des Hypochlorites an einer vibrierenden Platin- und Graphitelektrode. An Hand der Polarisationskurven beweisen sie, daß das Chlorion nur in stark saurem Medium oder bei hoher Konzentration elektroaktiv ist. Das Chlor wird nur in stark saurem Medium-, während das Hypochlorition bei jedwelchem pH-Wert reduziert wird.

VERWENDUNG DER VIBRIERENDEN ELEKTRODE IN DER ELEKTOGRAVIMETRIE

In den elektrogravimetrischen Bestimmungen ist es wünschenswert, daß die Elektrolysenstromstärke größtmöglich, damit die Bestimmungsdauer so kurz wie möglich sei. Die Elektrolysenstromstärke wird aber von der Diffussionsüberspannung begrenzt, die in Folge der beschränkten Geschwindigkeit der Ionenbeförderung zur Elektrode auftritt, und deren Wert von Gleichung (2) wiedergegeben wird.

Aus theoretischen Erwägungen geht hervor, daß die Herabsetzung der Diffusionsüberspannung einen äußerst günstigen Einfluß auf den Elektrolysenprozeß ausübt unabhängig von der Art und Weise wie er geleitet wird. So z. B. wird im Laufe der Elektrolyse bei konstanter Stromstärke der Diffusionsstromwert um so später erreicht, und die Entladung des Wasserstoffes beginnt um so später, je größer der Wert der Konstante *K* bzw. der des Diffusionsstromes ist. Parallel mit dem Wachsen der Konstante *K*, sinkt die Elektrolysendauer.

---

[16] F. Oehme und D. Noak, *Chem. Tech.*, **7**, 270 (1955).

[17] I. P. Alimarin und Z. A. Gallai, *Zavodskaya Lab.*, **21**, 244 (1955).

[18] J. T. Stock, *Microchem J.*, **2**, 229 (1958).

[19] J. C. Maroni, E. Authier-Cabibel und B. Tremillon, *Bull. Soc. Chim. France*, **1**, 127 (1959).

Auch im Falle der Elektrolyse unter konstanter Spannung oder konstantem Elektrodenpotential, ist die Elektrolysendauer um so kürzer und die Trennungsbedingungen um so günstiger, je größer der Wert der Konstante *K* ist.

Aus Gleichung (3) geht hervor, daß der Wert der Konstante *K* um so größer ist, je größer die Elektrodenoberfläche *S* und der Diffusionskoeffizient *D* und je kleiner die Diffusionsschichtdicke ist.

Die Elektrodenoberfläche *S* ist durch den Bau der Elektroden bzw. der Elektrolysenzelle begrenzt.

Der Diffusionskoeffizient *D* kann durch das Erwärmen der Lösung gesteigert werden. Sein Temperaturkoeffizient kommt jenem der Leitungsfähigkeit gleich, d.h. ungefähr 2% pro Grad. Zu hohe Temperaturen führen aber im allgemeinen zu Niederschlägen nichtentsprechender Struktur.

Die Diffusionsschichtdicke wird durch das Rühren der Lösung herabgesetzt. Diesbezüglich wurden eine Reihe von Methoden vorgeschlagen :

— Rühren der Lösung durch einen Gasstrom,

— Rühren der Lösung mit einem Glasrührer, indem die Elektroden unbeweglich sind,

— Drehen der Anode,

— Drehen der Kathode,

— Rühren der Lösung durch Ultraschall.

Von diesen Methoden haben die ersten drei eine recht geringe Wirkung, da ihr Einfluß, obwohl sie die Lösung rühren, nicht bis zur eigentlichen Diffusionsschicht in nächster Elektrodennähe — die bei einer stationären Elektrode 0,25 mm beträgt — reicht.

Die Drehung der Kathode hat einen viel stärkeren Einfluß auf die Herabsetzung der Diffusionsschichtdicke, aber nur wenn die Tourenzahl einige Hundert bis zu 1 200 Touren pro Minute beträgt.

Große Drehungsgeschwindigkeiten weisen aber eine Reihe von Nachteilen auf :

— Wegen der Zentrifugalkraft müssen die Elektroden massiver sein, erfordern so eine größere Menge Platin und sind infolgedessen teurer.

— Die Genauigkeit der Methode ist kleiner, da dieselbe Metallmenge — ungefähr 0,2 g — an einer Elektrode mit viel größerem Eigengewicht abgeschieden wird.

— Die größte Unzulänglichkeit der rotierenden Elektrode besteht aber in der Tatsache, daß sie durch das heftige Rühren zu nicht vernachlässigbaren Lösungsverlusten führt.

Es wurde auch die Verwendung des Ultraschalles in der Elektrogravimetrie vorgeschlagen,[20,21] der durch seine äußerst starke Rührwirkung die Elektrolysendauer beträchtlich herabsetzt.

---

[20] Katsuki Takagi und Hanako Hirano, *J. Electrochem. Soc. Japan*, **17**, 44 (1949).

[21] Euchi Nakano und Katsuki Takagi, *J. Electrochem. Soc. Japan*, **22**, 473 (1954).

So z. B. sinkt die Dauer bei der Bestimmung von 0,3 g Blei von 1 Stunde auf 20 Minuten. Die Herabsetzung der Elektrolysendauer wird dadurch erklärt, daß unter der Wirkung des Ultraschalles die Reaktionsgeschwindigkeit durch das Entfernen der Gasschichte von der Elektrodenoberfläche ansteigt. Die Methode hat keine Ausdehnung erfahren, wahrscheinlich wegen der kostspieligen Apparatur, die sie benötigt.

Um die Nachteile der rotierenden Elektrode zu beseitigen, die heftige Rührwirkung aber beibehaltend oder steigernd, haben wir eine neue elektrogravimetrische Schnellmethode, gekennzeichnet durch das Vibrieren der Abscheidungselektrode unter entsprechender Frequenz und Amplitude, ausgearbeitet. Die Elektroden können ebenso einfach und leicht gebaut sein wie die stationären, und ohne Lösungsverluste zu bewirken, sichern sie die beträchtliche Herabsetzung der Diffusionsschichtdicke und damit der Konzentrationsüberspannung, da sie einen starken Einfluß unmittelbar auf die Diffusionsschicht in nächster Nähe der Kathode haben.

Unsere Forschungen haben die reellen Vorteile der neuen elektrogravimetrischen Schnellmethode mit vibrierenden Elektroden, gegenüber den gegenwärtigen Methoden, bestätigt.

In erster Reihe setzt das Vibrieren der Elektrode die Dauer der elektrogravimetrischen Bestimmungen beträchtlich herab. So z. B. werden 0,2 g Cu^{+2} aus schwefelsaurem Medium unter konstanter 2,4-V-Spannung in 3,5 Minuten, [4] 0,2 g Bi^{+3} aus salpetersaurem Medium unter konstanter 2,2-V-Spannung in 11 Minuten [5] und 0,2 g Pb^{+2} an der Anode in Form von PbO_2 bei einer konstanten Spannung von 2 V in 8 Minuten [6] quantitativ abgeschieden.

Das Vibrieren der Elektrode hat einen äußerst günstigen Einfluß auch auf die Struktur des Niederschlages. So z. B. liefert das Wismut, das die größte Neigung zu pulverförmigen schlecht-haftenden Niederschlägen aufweist, an einer vibrierenden Kathode und unter konstanter 2,2-Spannung einen kompakten und guthaftenden Niederschlag, rosagrauer Farbe [5]. Derselbe günstige Einfluß wird auch im Falle der anodischen Abscheidung des Bleis festgestellt, indem man für jedwelche Menge kompakte und festhaftende Niederschläge, die der Formel PbO_2 entsprechen, erhält.

Das Vibrieren der Kathode erweitert auch die Trennungsmöglichkeiten. Die elektrogravimetrische Genauigkeit von 0,1% beachtend, muß die Konzentration am Ende der Elektrolyse 1/1000 von der Anfangsmenge betragen. Dies entspricht einer Konzentrationsveränderung von 1 000 :1 und — entsprechend der Nernstschen Gleichung — einer Verschiebung zu negativeren Werten des Gleichgewichtspotentials von:

$$\Delta \varepsilon = \frac{RT}{zF} \ln 10^3 = \frac{3.0,06}{z} V$$

Das bedeutet eine Verschiebung von 180 mV im Falle eines einwertigen Iones, von 90 mV im Falle eines zweiwertigen Iones bzw. von 60 mV im Falle eines dreiwertigen Iones.

In Wirklicheit stellt man fest, daß zwei Metalle nur dann getrennt werden können, wenn sie eine Differenz ihrer Standardpotentiale von wenigstens 300 mV aufweisen. Verantwortlich dafür ist in erster Reihe die Diffusionsüberspannung, die bewirkt, daß die Konzentration des zu bestimmenden Iones in nächster Elektrodennähe viel kleiner als jene im Innern der Lösung, d.h. viel kleiner als 1/1000 der anfänglichen Quantität, ist.

Durch das Vibrieren der Kathode, wodurch die Diffusionsüberspannung entfernt wird, können wir uns den obengenannten theoretischen Werten nähern.

An Hand unserer experimentellen Ergebnisse haben wir die günstigen Bedingungen für die elektrogravimetrische Bestimmung des Kupfers, [4] Wismuths, [5] Bleis [6] und Zinks [22] mit der neuen Schnellmethode ausgearbeitet.

Ebenfalls haben wir das Vibrieren der Elektrode auch im Falle der Elektrolyse mit Diaphragma [23] angewandt. Unter den Bedingungen der neuen Schnellmethode verkürzt sich die Elektrolysendauer auch bei normaler Temperatur so stark, daß die der Diffusion zukommenden Fehler vernachlässigt werden :

So z. B. konnten wir durch diese Methode 0,1 g Kupfer in Gegenwart eines Eisenüberschusses von 20 :1, in 10 Minuten, mit einem relativen Fehler von ± 0,1% bestimmen.

Das Prototyp des nach dem neuen Prinzip arbeitenden Apparates, die Vibrationsvorrichtung, sowie die elektrische Schaltung, die die Durchführung der Elektrolyse unter konstanter Gesamtspannung ermöglicht, sind in einer anderen Arbeit [3] ausführlich beschrieben.

An Hand unserer Arbeiten verwenden A. Duca und N. Calu [27] die vibrierende Kathode bei der Konzentration einiger Mikroelemente aus dem Boden. Sie stellen fest, daß das Vibrieren der Kathode die Elektrolysendauer beträchtlich herabsetzt, und daß ihre Wirkung den Höchstwert gegen Ende der Elektrolyse, wenn sich die letzten Reste der Lösung abscheiden, erreicht.

DIE VERWENDUNG DER VIBRIERENDEN ELEKTRODE IN DER INNEREN ELEKTROLYSE

Einer der bedeutendsten Nachteile der inneren Elektrolyse besteht in der Tatsache, daß sich durch diese Methode nur verhältnismäßig kleine Metallmengen von ungefähr einigen Milligrammen pro 100 cm³ Lösung bestimmen lassen. Im Falle größerer Konzentrationen findet der Zementierungsvorgang statt, der zu bedeutenden Verlusten führt.

---

[22] Gh. Facsko, I. Rădoi und Fr. Golumbioschi, *Bul. Inst. Politeh. Timişoara*, **7**, 45 (1962).

[23] Gh. Facsko und I. Rădoi, *Bul. Inst. Politeh. Timişoara*, **5**, 391 (1960).

[24] Gh. Facsko und I. Rădoi, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **27**, 31 (1961).

[25] Gh. Facsko, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **8**, 255 (1961).

[26] Gh. Facsko und I. Rădoi, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **8**, 265 (1961).

[27] A. Duca und N. Cali, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem.*, **3**, 145 (1958).

Bei den heutigen Methoden wird der Zementierungsvorgang größtenteils durch die Verwendung eines Diaphragmas vermieden. Dies kompliziert aber die Apparatur und verlängert beträchtlich die Elektrolysendauer.

Durch die Anwendung der vibrierenden Elektrode im Falle der inneren Elektrolyse wurde ein besonders günstiger Einfluß nicht nur bezüglich der Elektrolysendauer und der Struktur des Niederschlages, sondern auch bezüglich der Zementierung auf der Anode und damit der Genauigkeit der Methode und der höchstzulässigen Konzentration festgestellt.

Wenn ein unreines Metall, das als komplexe Elektrode fungiert und auf dessen Oberfläche ein Zementationsprozeß stattfindet, anodisch polarisiert wird, so werden die auf seiner Oberfläche stattfindenden anodischen Prozesse gefördert, während die kathodischen gehemmt oder sogar — in Abhängigkeit von der anodischen Polarisation bzw. der Stromdichte — völlig eingestellt werden können.

Das heißt, daß durch die Herabsetzung der kathodischen Überspannung, dank der Vibration der Elektrode, die anodische Überspannung vorherrschend wird, was die Hemmung der kathodischen Zementierungprozesse an der Anodenoberfläche zur Folge hat. Infolgedessen wird die kritische Konzentration, bei der die Zementierung beginnt, zu höheren Werten verschoben, wodurch die Genauigkeit der Methode steigt.

Unsere Versuchsergebnisse bezüglich des Einflusses der Vibration auf die innere Elektrolyse [24-26] bestätigen die Richtigkeit obiger Erwägungen.

So stellt man fest, daß während die Bestimmung von 10 mg Kupfer durch die klassische innere Elektrolyse ohne Diaphragma 65 Minuten dauert und zu unentsprechenden Niederschlägen führt, die nicht gewogen werden können, dauert die Bestimmung der gleichen Kupfermenge, unter denselben Bedingungen aber mit vibrierender Kathode, nur 8 Minuten, wobei die Niederschläge sehr guter Struktur sind. Im Falle der vibrierenden Kathode erhält sich diese kompakte, festhaftende Struktur, lichter Farbe, auch bei größeren Mengen als 100 mg. Gleichzeitig wird festgestellt, daß die Zementierung an der Anode vernachlässigbar ist. Bei der Bestimmung von 20,25 bzw. 100 mg Kupfer betragen die mittleren Fehler nur −0,25% −0,90% bzw. −1,62%.

Auf Grund unserer Arbeiten wird eine neue Methode bezüglich der inneren Elektrolyse eingesetzt, die reale Vorteile gegenüber der klassischen Methode aufweist, besonders was die Elektrolysendauer, Genauigkeit der Methode und höchstzulässige Konzentration anbelangt.

Es scheint, daß das Vibrieren der Elektrode zum erstenmal 1915 [28] in der Technik, bei der Herstellung des Benzidins durch die Reduktion des Nitrobenzols angewandt wurde. Diesem Patent nach hat das Vibrieren der Elektrode keine andere Rolle als die Sicherung der Emulgierung der mit dem Wasser unmischbaren organischen Substanz in nächster Elektrodennähe. Der Wirkung des Vibrierens auf den eigentlichen Elektrodenprozeß wird keine Bedeutung beigemessen.

---

[28] DRP, 297.019, 28 Sept. 1915, *Chem. Zentr.*, **1917**, I, 716.

Fast ein halbes Jahrhundert, hat das Vibrieren der Elektrode keine technische Anwendung gefunden. Erst kürzlich verwendet T. Nakayama [29-33] das Vibrieren der Elektrode beim elektrolytischen Glänzen.

Das Vibrieren der Kathode in galvanotechnischen Problemen wurde auch von uns [34] angewandt. Es wurde der Einfluß des Vibrierens auf die Verchromung studiert, wobei festgestellt werden konnte, daß das Vibrieren der Kathode den Bereich der glänzenden Niederschläge erweitert und die Stromausbeute in allen Fällen steigert.

Den komplexen Einfluß, den das Vibrieren der Kathode auf die Struktur des Niederschlages hat, in Betracht ziehend, sind wir überzeugt daß diese Technik in der Zukunft eine weite Anwendung in den galvanotechnischen Problemen erhalten wird.

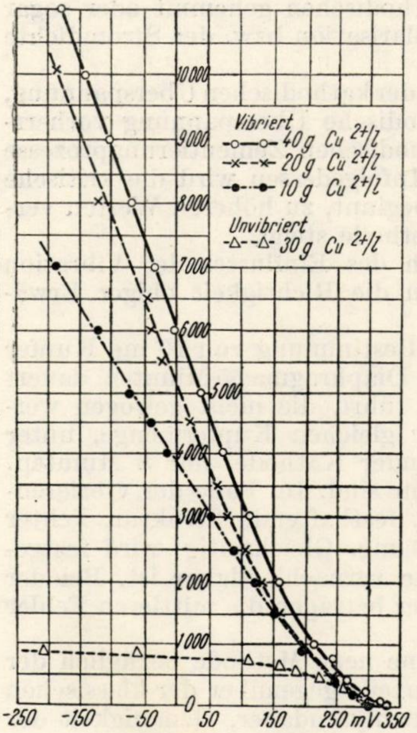


Abb. 4. — Kathodenpotential in Abhängigkeit von der Stromdichte bei verschiedenen Kupferkonzentrationen. Schwefelsäurekonzentration 168 g/l. Temperatur 45°.

Die extraktive Metallurgie stellt gegenwärtig äußerst heikle und komplexe Probleme, da die Metalle aus immer ärmeren Erzen gefördert—und unter ökonomischen Bedingungen zu einem viel höheren Reinheitsgrad erhalten werden müssen. Deshalb wendet sich die Metallurgie immer häufiger an die physikalisch-chemischen Trennungsmethoden.

Unter den verschiedenen Methoden nimmt die Hydrometallurgie einen immer wichtigeren Platz ein, sowohl in der Konzentrierungs- als auch in der Extraktionsphase.

Trotzdem entwickeln sich die hydrometallurgischen Methoden viel langsamer, als es gemäß ihren Vorteilen zu erwarten wäre. Dies ist der Tatsache zuzuschreiben, daß die in Betrieb befindlichen hydroelektrometallurgischen Anlagen eine relativ kleine Produktivität haben, eine große Fläche einnehmen und große Mengen an Metall — oft auch an Edelmetallen — in Form von Anoden und Elektrolyt blockieren.

Dafür sind die kleinen Stromdichten, mit denen gearbeitet wird verantwortlich.

---

[29] T. Nakayama, *Light Metals Jap.*, **1**, 9, 53 (1959); *Bull. Signalétique*, **1960**, 21— 5.806.

[30] T. Nakayama, *Light Metals Jap.*, **9**, 38 (1959); *Bull. Signalétique*, **1960**, 21—17.063.

[31] T. Nakayama, *Light Metals Jap.*, **9**, 10 (1959); *Bull. Signalétique*, **1960**, 21—27.213.

[32] T. Nakayama, *Light Metals Jap.*, **9**, 13 (1959); *Bull. Signalétique*, **1960**, 21—27.210.

[33] T. Nakayama, *Light Metals Jap.*, **9**, 52 (1959).

[34] Gh. Facsko und Fr. Golumbioschi, *Bul. Inst. Politeh. Timişoara*, **8**, 43 (1963).

In den letzten 50 Jahren wurden keine bedeutenden Fortschritte diesbezüglich gemacht. Um die Stromdichte fühlbar steigern zu können, sind den hydrometallurgischen Verfahren prinzipiell neue, wesentliche Änderungen nötig.

Von diesem Standpunkt aus nehmen wir an, daß das Vibrieren der Kathode neue, äußerst interessante Aussichten eröffnet.

Wir haben das Vibrieren der Kathode beim Raffinieren des Kupfers zwecks Intensivierung des Prozesses [35,36] verwendet. Wie zu erwarten war, setzt das Vibrieren der Kathode die Überspannung beträchtlich herab. Abbildung 4 gibt die kathodischen Polarisationskurven für verschiedene $CuSO_4$-Konzentrationen, bei 45° und 168 g/l H_2SO_4 wieder. Die Kathode wurde unter einer Frequenz von 50 Hz und einer Amplitude von 2 mm vibriert.

Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß durch das Vibrieren der Kathode Stromdichten bis zu 6000 A/m^2 verwendet werden können, im Vergleich zu 250 A/m^2 die gegenwärtig angewandt werden. Bis zu diesem Wert der kathodischen Stromdichte ist die Struktur des Niederschlages sehr gut und die kathodische Stromausbeute praktisch 100 %.

Die Stromdichte in der Zelle ist aber auf 1500—2000 A/m^2 wegen des Verhaltens der Anode, die sich bei höheren Stromdichten mit der Zeit zu passivieren neigt, begrenzt. Aber auch so bedeutet dies eine 6—10 mal höhere Produktivität im Vergleich zu den gegenwärtigen Verfahren.

[35] I. Rădoi und Gh. Facsko, *Studii Univ. Babeş-Bolyai Chem.*, **1**, 443 (1963).

[36] I. Rădoi, I. Julean und Gh. Facsko, *Studii Univ. Babeş-Bolyai Chem.*, **1**, 451 (1963).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 207–216 (1966)

DIE ELEKTROGRAVIMETRISCHE BESTIMMUNG DES ANTIMONS MIT VIBRIERENDER KATHODE

GHEORGHE FACSKO und FRANCISC GOLUMBIOSCHI

aus dem Laboratorium für Elektrochemie, Polytechnisches Institut, Timişoara

Eingegangen am 29. April 1965

In der Arbeit sind die Ergebnisse bezüglich der Bestimmung des Antimons mittels der neuen elektrogravimetrischen Methode mit vibrierender Kathode dargestellt. Im ersten Teil der Arbeit wird der Einfluß der Elektrolysenspannung, der Konzentration der Schwefelsäure und der Sulfate auf die Bestimmungsdauer und die Struktur des Niederschlages untersucht. Im zweiten Teil der Arbeit wird der Verlauf der anodischen und kathodischen Überspannung unter galvanostatischen Bedingungen untersucht, und an Hand dieser Ergebnisse wird eine befriedigende Erklärung für das Auftreten der Maxima in den Stromstärke-Zeit-Kurven gegeben. Im letzten Teil der Arbeit werden quantitative Bestimmungen des Antimons mit vibrierender Elektrode vorgenommen und eine neue Bestimmungsmethode eingesetzt, mittels derer 0,1 g Antimon bei 2,1-V-Spannung und 60° in 14 Minuten mit einer den elektrogravimetrischen Methoden charakteristischen Genauigkeit bestimmt werden können.

In früheren Arbeiten [1–6] wurde eine neue elektrogravimetrische Schnellmethode ausgearbeitet, charakterisiert durch das Vibrieren der Abscheidungselektrode unter bestimmter Frequenz und Amplitude.

Zur Bestimmung des Kupfers, Wismuts, Bleis und Zinks angewandt, führte sie zu äußerst günstigen Ergebnissen, sowohl was die Bestimmungsdauer und die Struktur des Niederschlages, als auch die Genauigkeit der Ergebnisse anbelangt.

In gegenwärtiger Arbeit haben wir die Brauchbarkeit unserer neuen Methode auch im Falle des Antimons geprüft.

---

[1] Gh. Facsko, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **2**, 143 (1955).

[2] Gh. Facsko, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **4**, 91 (1957).

[3] Gh. Facsko und I. Rădoi, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **4**, 107 (1957).

[4] Gh. Facsko, *Actas do Congresso I.U.P.A.C., Lisboa*, Bd. I, 1957, S. 639.

[5] Gh. Facsko, I. Rădoi, *Acta chim. Acad. Sci. Hung.*, **27** 31 (1961.

[6] Gh. Facsko, I. Rădoi und Fr. Golumbioschi, *Bul. Inst. Politehn. Timişoara*, **7**, 45 (1962).

Die Möglichkeit Antimon aus Tioantimonitlösungen zu bestimmen, zum ersten Mal von G. Parodi und A. Mascazzini aufgefunden, wurde von A. Classen und Mitarbeiter zu einem brauchbaren analytischen Verfahren entwickelt. Die Bestimmung findet bei 65—75° und 1,2—1,3 Ampère statt und dauert 2 Stunden. Die Genauigkeit der Methode ist nicht zufriedenstellend. Die Ergebnisse sind um 2%, oder noch mehr, größer, als Folge der Kopräzipitation des Antimonoxyds und -sulfids im Niederschlag.

Die Bestimmung des Antimons aus salzsaurem Medium wurde von C. Luckow vorgeschlagen. Zur Bindung des Chlors bzw. der Hypochlorsäure schlagen E. P. Schoch und D. J. Brown die Verwendung von Hydrazin- und Hydroxylammoniumsalzen vor. Auch die Genauigkeit dieser Methode läßt zu wünschen übrig, da der Niederschlag Cl^- enthält und zwar um so mehr, je größer die zu bestimmende Antimonmenge und die Konzentration der Salzsäure ist.

Aus diesem Grunde wurde die Benützung von Korrektionstabellen vorgeschlagen.

Die Bestimmung des Antimons aus schwefelsaurem Medium wurde von S. Sand vorgeschlagen. Er arbeitet in konzentrierten Schwefelsäurelösungen (40 cm³ H_2SO_4 zu 40 cm³ H_2O) bei 100° mit kontrolliertem Kathodenpotential, Bestimmungsdauer — 30 Minuten, Bestimmungsgenauigkeit — 0,1 bis — 0,4%.

Versuche zur elektrogravimetrischen Bestimmung des Antimons aus der ammoniakalischen Lösung seines Tartrats führten zu unzufriedenstellenden Ergebnissen.

Die Wahl des schwefelsauren Mediums in gegenwärtiger Arbeit ist dadurch gerechtfertigt, daß während der Analysen das Antimon oft in schwefelsaurem Medium verarbeitet wird. Ebenfalls haben wir schon in früheren Arbeiten bemerkt, daß der Einfluß der Elektrodenvibrierung auf den Elektrolysenprozeß sein Maximum erreicht, wenn das in Lösung befindende Metall sich in Form eines einfachen Iones und nicht in Form einer komplexen Verbindung befindet.

EXPERIMENTELLE DATEN

Die von uns in gegenwärtiger Arbeit verwendete Apparatur ist mit jener aus unseren früheren Arbeiten identisch. Das als Kathode dienende zylindrische Platinsieb mit 400 Maschen/cm² und 50 mm Durchmesser wurde mit einer 50-Hz-Frequenz und einer 1,5 mm-Amplitude vibriert.

Die elektromagnetische Vibrierungsvorrichtung ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Sie besteht aus einem Dauer-Magneten (*10*), auf dessen Kern (*18*), sich die auf einem Pertinax-Gehäuse (*21*) aufgewickelte bewegliche Spule befindet. Die Spule wird mit Hilfe von zwei elastischen Textolit-Membranen (spedere) (*12*) bewegt. Die elastischen Membranen sind durch drei symmetrisch gestellte Stangen (*22*) mit dem Magnet solidarisch verbunden. Die ganze Vorrichtung wird durch den Gestellarm (*19*), den Befestigungsring (*16*) und die Röhre (*17*) aufrechterhalten.

Die bewegliche Spule besteht aus einem Pertinax-Gehäuse auf welchem sich 45 Windungen eines 0,3 mm dicken, emailisolierten Drahtes befinden. An ihrem unteren Teil ist sie durch eine Pertinax-Scheibe geschlossen, die zwecks Herabsetzung des Luftwiderstandes auf das Minimum mit mehreren Löchern versehen ist. Die Pertinax-Scheibe ist mittels Schrauben solidarisch an den mit Gewinde versehenen Kolben (*5*) gebunden. Am unteren Teil des Letzteren befindet sich der Elektrodenhalter (*2*) in welchem die Elektrode (*26*) befestigt wird. Der mit Gewinde versehene Kolben (*5*) ist auch mit den elastischen Scheiben (*12*) solidarisch verbunden, die ihm die Bewegungsrichtung sowie die elastische Rückbringungskraft sichern.

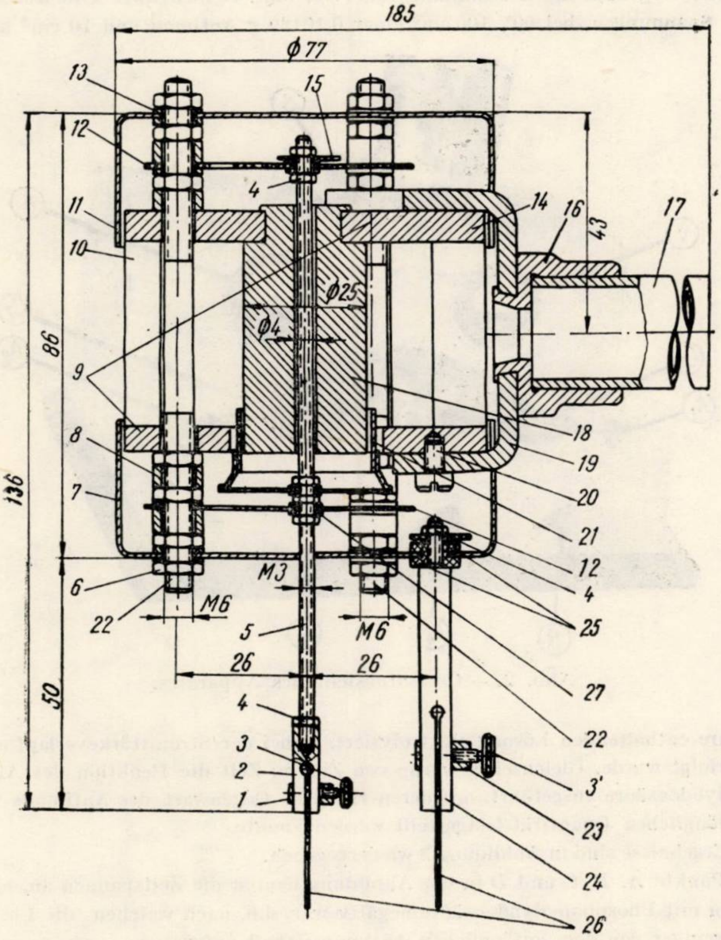


Abb. 1. — Die Vibrierungsvorrichtung.

Am unteren Deckel (*7*) ist noch — isoliert vom ersteren durch eine Ebonitgarnitur (*25*) — der Elektrodenhalter (*24*) befestigt. Er dient zur Anbringung der zweiten Elektrode (*26*), in unserem Falle der Anode. Die von uns verwendete Anode war ein gewöhnliches Platinsieb, wie es in der Praxis der Elektrochemie laufend verwendet wird. Im Innern der Anode vibrierte die vorher beschriebene Kathode.

Die ganze Apparatur ist in Abbildung 2 wiedergegeben.

In der ersten Versuchsserie wurde die Abscheidungsgeschwindigkeit des dreiwertigen Antimons (Sb(III)) bzw. die Bestimmungsdauer verfolgt. Dementsprechend wurde unter verschiedenen Spannungen, bei 60°, 100 cm^3 einer 0,10189 g Antimon und 10 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure enthaltenden Lösung elektrolysiert, wobei der Stromstärkeverlauf als Funktion der Zeit verfolgt wurde. Gleichzeitig wurde von Zeit zu Zeit die Reaktion des Antimons mit Phosphomolybdensäure ausgeführt, mit deren Hilfe die Gegenwart des Antimons bis zu 0,1 % von der anfänglichen Quantität festgestellt werden konnte.

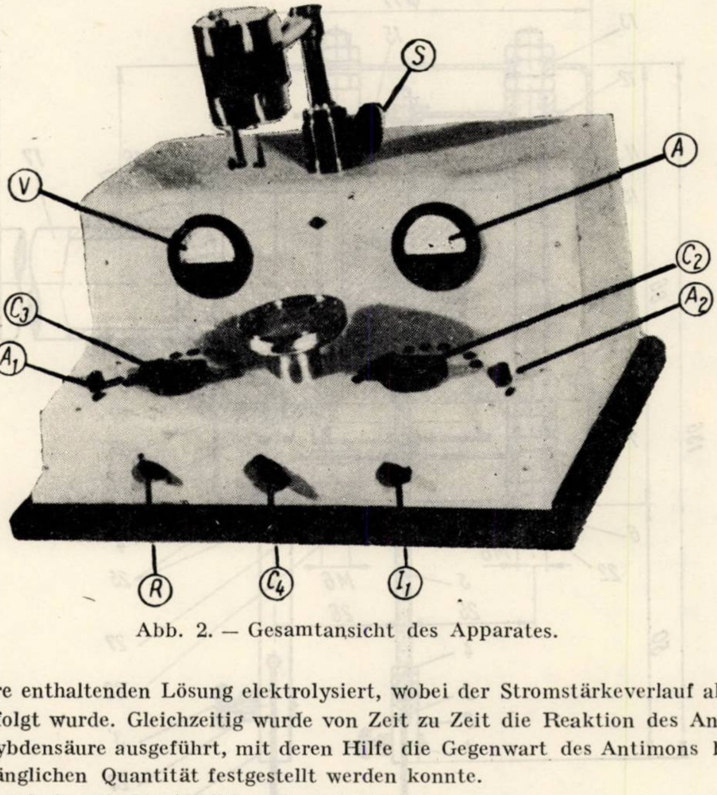


Abb. 2. – Gesamtansicht des Apparates.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 3 wiedergegeben.

Die Punkte *A*, *B*, *C* und *D* in der Abbildung deuten die Zeitspannen an, nach welchen die Reaktion mit Phosphomolybdensäure negativ war, d.h. nach welchen die Lösungen 0,1 % oder noch weniger von dem anfänglichen Antimon-Gehalt aufwiesen.

Die Abbildung zeigt, daß die quantitative Abscheidung des Antimons mit vibrierender Elektrode bei 2 V in 29 Minuten, bei 2,1 V in 13 Minuten, bei 2,2 V in 11 Minuten und bei 2,3 V in 7 Minuten erfolgt. Die Abscheidungen bei 2 und 2,1 V waren hellgrauer Farbe, dicht und festhaftend. Jene bei 2,2 und 2,3 V erzielten, waren dünklerer Farbe und hafteten schlecht. Die Fortsetzung der Elektrolyse bei 2,3 V auch nach der völligen Abscheidung des Antimons, hat als Folge das neuerliche Ansteigen der Stromstärke, wahrscheinlich wegen der Bildung einer kleinen Quantität von SbH$_3$, was das Aufrauhen der Fläche des Niederschlages und damit die Herabsetzung der Überspannung des Wasserstoffes bewirkt.

Weiterhin wurde der Einfluß der Schwefelsäurekonzentration, sowie jener einiger Sulfate wie z. B. des Natriumsulfates verfolgt.

Die Ergebnisse werden in Abbildung 4 und 5 wiedergegeben.

Aus Abbildung 4 ist ersichtlich, daß bei Verdoppelung der Schwefelsäurekonzentration in der Lösung die Stromstärke sinkt und die Dauer der Elektrolyse von 13 auf 18 Minuten wächst. Zwecks Vermeidung der Hydrolyse, kann die Schwefelsäurekonzentration nicht fühlbar unter 10 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure in 100 cm^3 Lösung herabgesetzt werden.

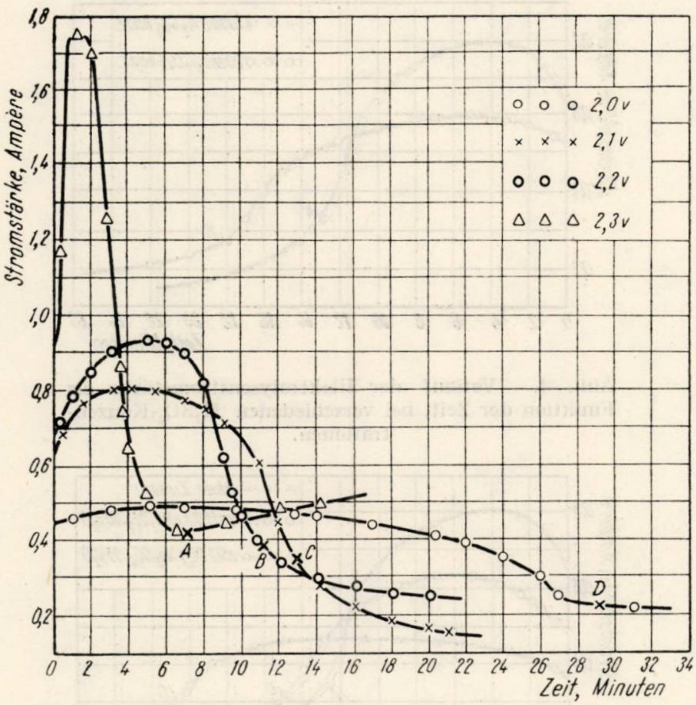


Abb. 3. — Verlauf der Elektrolysenstromstärke als Funktion der Zeit, bei verschiedenen Spannungen.

Ähnlichen Einfluß hat das Natriumsulfat. Der Zusatz von 10 g $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ verlängert die Elektrolysendauer von 13 auf 15 Minuten, der von 20 g $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ auf 21 Minuten.

Das Sinken der Stromstärke und somit die Verlängerung der Elektrolysendauer mit wachsender Konzentration an SO_4^{-2}-Ionen ist wahrscheinlich dem Anwachsen der kathodischen Überspannung, als Folge der Bildung von komplexen Verbindungen mit dem SO_4^{-2}-Ion, zu verdanken.

Aus obengenannten Gründen ist es wünschenswert, die Elektrolyse bei minimaler Quantität an Schwefelsäure, die noch die Hydrolyse verhindert, und womöglich in Abwesenheit anderer Sulfate auszuführen.

Die Stromstärke-Zeit-Kurven bei der Abscheidung des dreiwertigen Antimons zeigen ganz ungewöhnliche Formen an. Sie sind gekennzeichnet durch das Vorhandensein eines Maximums, das um so schärfer, je größer die Elektrolysenspannung ist.

Um die Erscheinungsgründe dieses Maximums zu erläutern, wurde der Potentialverlauf beider Elektroden unter galvanostatischen Bedingungen verfolgt. Zu diesem Zweck wurde eine Elektrolysenzelle mit einer 3 cm^2 großen vibrierenden Kupferelektrode verwendet. In der Mitte der Kathode befand sich eine Luggin-Kapillare, die mittels einer Kautschukröhre an eine gesättigte Kalomelelektrode angeschlossen war.

Die elektrolytische Verbindung durch die Kautschukröhre ermöglichte das solidarische Vibrieren der Kapillare mit der Kathode, und so das höchstmögliche Herabsetzen des ohmischen Spannungsabfalles. Als Anode wurden verschiedengroße Platinelektroden verwendet.

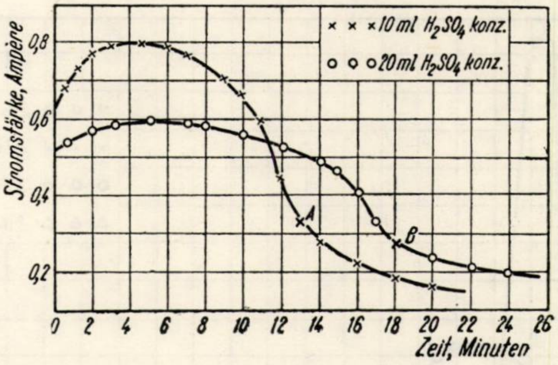


Abb. 4. – Verlauf der Elektrolysenstromstärke als Funktion der Zeit, bei verschiedenen H_2SO_4-Konzentrationen.

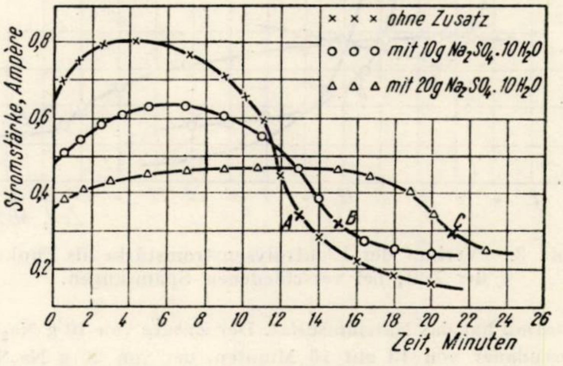


Abb. 5. – Verlauf der Elektrolysenstromstärke als Funktion der Zeit, bei verschiedenen Na_2SO_4-Konzentrationen.

In einigen Versuchen war die Anode mittels einer gesinterten Glasfritte von der Kathode getrennt.

Die Elektrolysenzelle wurde mit 150 V von einem stabilisierten Tesla-TM 583-D-Gleichrichter gespeist.

In Serie befand sich ein hoher Widerstand, im Vergleich zu welchem die Veränderungen des Zellenwiderstandes vernachlässigbar sind. Durch die passende Wahl dieses Widerstandes konnte die jeweilige konstante Stromstärke festgesetzt werden. Die angewandten Stromdichten waren jenen, die gewöhnlich bei den elektrogravimetrischen Bestimmungen verwendet werden, nah.

Der Potentialzeitverlauf der Elektrode wurde mittels eines pH-Meters mit elektronischen Röhren Type MV-11 verfolgt und mit Hilfe eines EAW-Punkteschreibers aufgezeichnet.

Abbildung 6 gibt den Potentialzeitverlauf der ungetrennten Anode wieder, bei einer anodischen Stromdichte von 76 mA/cm² und 60°, in 25 cm^3 Lösung, die 0,025 g Antimon III und 2,5 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure enthält.

Wie aus der Abbildung ersichtlich, verläuft das Anodenpotential gemäß den Erwartungen. Gleich beim Schließen des Stromkreises springt das Anodenpotential auf ca. 2 V (gegenüber der Normalwasserstoffelektrode) und wächst weiterhin sehr wenig. Dieses Anwachsen ist der Tatsache zu verdanken, daß sich anfangs das dreiwertige Antimon teilweise zum fünfwertigen gemäß der Gleichung:

$$SbO^+ + H_2O \longrightarrow SbO_2^+ + 2H^+ + 2e^- \quad E_0 = +0{,}720 \qquad (1)^*$$

oxydiert, Prozeß welcher bei einem weniger positiven Potential als die Entladung des Sauerstoffes stattfindet. In dem Maße aber, in dem sich das Antimon an der Kathode abscheidet, nimmt das Ausmaß dieses Prozesses ab, und das Potential verschiebt sich gegen positivere Werte.

Abbildung 7 gibt den Potentialverlauf der Kathode bei verschiedenen Stromdichten mit ungetrennter Anode wieder. Die 25 cm^3-Lösung enthielt 0,025 g Antimon (III) und 2,5 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure, bei 60°.

Wie aus der Abbildung ersichtlich, weist das Kathodenpotential mit der Zeit große Änderungen auf, welche den Verlauf der Stromstärke-Zeit-Kurven aus Abbildung 3, 4 und 5 zufriedenstellend nachzeichnen. Beim Schließen des Stromkreises springt das Kathodenpotential auf stark negative Werte, die um so negativer sind, je höher die kathodische Stromdichte ist. Diese starke Überspannung ist zweifelsohne eine Kristallisationsüberspannung, hervorgerufen durch die Elektrokristallisation des Antimons auf einem fremden Metall, die aber schnell bis zum Wert einer Durchtrittsüberspannung sinkt. Das Kathodenpotential verschiebt sich

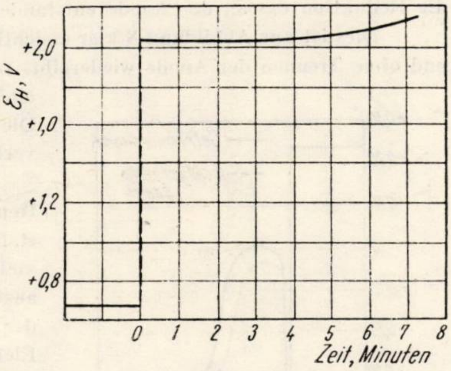


Abb. 6. — Anodenpotential-Zeitverlauf bei einer konstanten Stromdichte von 76 mA/cm² und 60°, im Falle einer 0,025 g Sb (III) und 2,5 cm^3 konz. H_2SO_4 in 25 cm^3 enthaltenden Lösung.

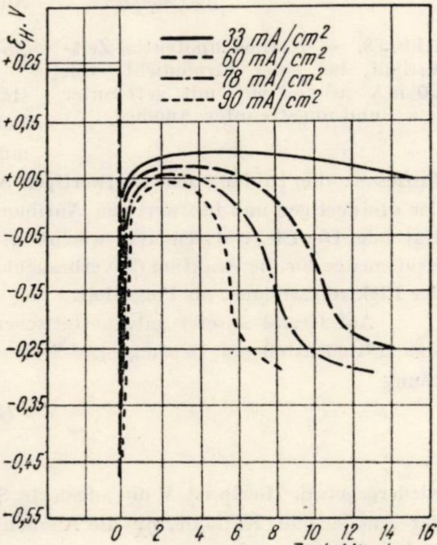


Abb. 7. — Kathodenpotential - Zeitverlauf, bei verschiedenen Stromdichten und 60°, im Falle einer 0,025 g Sb (III) und 2,5 cm^3 konz. H_2SO_4 in 25 cm^3 enthaltenden Lösung.

---

* International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics, Proceedings of the Ninth Meeting, 1957, S. 34.

dann wieder zu negativeren Werten in dem Maße, in dem die Konzentration des Antimons als Folge seiner Abscheidung abnimmt.

An der Kathode kann noch, parallel mit der Abscheidung des metallischen Antimons, die Reduktion des an der Anode entstandenen fünfwertigen Antimons nachgewiesen werden.

Dies ist aus Abbildung 8 klar ersichtlich, die den kathodischen Potentialzeitverlauf mit und ohne Trennen der Anode wiedergibt. Die Lösung enthielt 0,025 g Antimon (III) und 2,5 cm³ konzentrierte Schwefelsäure in 25 cm³, bei 60°. Die Stromdichte war 90 mA/cm² und das Flächenverhälnis Kathode/Anode = 5.

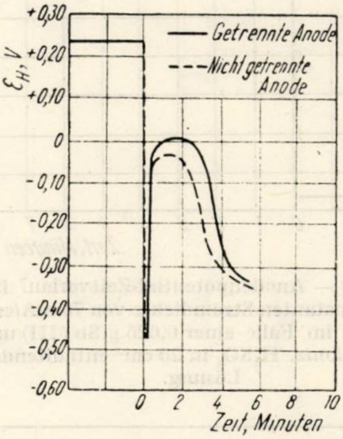


Abb. 8. — Kathodenpotential-Zeitverlauf, bei einer Stromdichte von 90 mA/cm² und 60°, mit getrennter und ungetrennter Anode.

Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß bei ungetrennter Anode, nach dem Verschwinden der Kristallisationsüberspannung, das Kathodenpotential zu viel positiveren Werten, als bei getrennter Anode ansteigt. Gleichzeitig verschiebt sich das Maximum der Kurve zu längeren Zeitwerten, wobei auch die Elektrolysendauer wächst. Dies wird dadurch erklärt, daß in Gegenwart der Sb(V)-Ionen, d.h. bei ungetrennter Anode neben dem Hauptprozeß :

$$SbO^+ + 2H^+ + 3e \longrightarrow Sb + H_2O \quad E_0 = +0{,}212 \quad (2)^*$$

an der Kathode auch die Reduktion des fünfwertigen Antimons :

$$SbO_2^+ + 2H^+ + 2e \longrightarrow SbO^+ + H_2O \quad E = +0{,}720 \quad (3)^{**}$$

stattfindet, Prozess, der sich durch ein viel positiveres Potential kennzeichnet. Die Verschiebung des Maximums geschieht als Folge des Zusammenfalls zweier Prozesse : die Bildung der fünfwertigen Antimon-Ionen an der Anode und das Verschwinden der dreiwertigen und fünfwertigen Antimon-Ionen durch Reduktion und Abscheidung an der Kathode. Die Elektrolysendauer wächst in Gegenwart der Sb(V)-Ionen, da ein Teil der Elektrizitätsmenge für die Reaktion (3) verbraucht wird, daß bei konstanter Stromdichte das Wachsen der Elektrolysendauer als Folge hat.

Auf Grund unserer galvanostatischen Versuche, erhalten die Stromstärke-Zeit-Kurven eine zufriedenstellende Deutung. Die Stromstärke in einer Elektrolysenzelle wird von der Gleichung

$$I = \frac{V - (\varepsilon_A - \eta_C) - \eta_A - \eta_C}{R} \tag{4}$$

wiedergegeben. Hierin ist V die angelegte Spannung, ε_A und ε_C die reversiblen Potentiale der Anode und Kathode, η_A die Anodenüberspannung, η_C die Kathodenüberspannung und R der ohmische Widerstand der Elektrolysenzelle.

Da in unserem Falle mit einer konstanten Spannung gearbeitet wurde, wobei auch ε_A, η_A und R als praktisch konstant angesehen werden können, wurde der Stromstärkezeitverlauf nur durch den Kathodenpotential ($\varepsilon_c - \eta_c$)-Zeitverlauf bedingt. Wie ersichtlich ist das Kathodenpotential anfangs sehr negativ, wächst dann in Folge der Bildung der Kristallisationskeime und der Sb(V)-Ionen, um sich dann gegen Ende, als Folge des Sinkens der Konzentration an Sb (III) und Sb(V)-Ionen, wieder gegen negativeren Werten zu verschieben.

---

* International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics, Proceedings of the Ninth Meeting, 1957, S. 34, 36.

** International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics, Proceedings of the Ninth Meeting, 1957, S. 34 und 36.

In letzter Versuchsserie wurden Versuche zwecks quantitativer Bestimmung des Antimons mit vibrierender Kathode ausgeführt. Die Bestimmungen wurden aus 100 cm^3 Lösung vollzogen, die 0,1022 g Sb (III) enthielt, der in Form einer titrierten Antimonsulfatlösung zugesetzt wurde. Ferner enthielt sie 10 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure im Überschuß. Die Temperatur der Lösung betrug 60°, die Elektrolysenspannung 2,1 V und die Elektrolysendauer 14 Minuten. Die Kathode wurde unter 50 Hz und 1,5 mm Amplitude vibriert.

Tabelle 1

Die Bestimmung von 0,1022 g Antimon mit vibrierender Kathode bei 2,1 V-Spannung, 14 Minuten Bestimmungsdauer und 60°

Nr.	Gefunden Antimon g	Differenz g	Differenzen %
1.	0,10200	−0,00020	−0,19
2.	0,10205	−0,00015	−0,15
3.	0,10230	+0,00010	+0,10
4.	0,10200	−0,00020	−0,19
5.	0,10200	−0,00020	−0,19
6.	0,10200	−0,00020	−0,19
7.	0,10230	+0,00010	+0,10
8.	0,10205	−0,00015	−0,15
Mittelwert		−0,00011	−0,11

Die Unterbrechung der Elektrolyse erfolgte durch das Austauschen des Bechers, welcher die zu bestimmende Lösung enthielt, mit einem mit destilliertem Wasser gefüllten. Erst nach diesem wurde der Elektrolysenstrom unterbrochen und der Vibrator abgestellt.

Der kathodische Niederschlag wurde mit Wasser und Alkohol gewaschen und im Heizschrank 10 Minuten lang bei 105° getrocknet.

Einige typische Daten sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Es wird eine neue elektrogravimetrische Methode zur Bestimmung des Antimons mit vibrierender Kathode eingesetzt. Aus einer schwefelsauren Lösung kann bei 60° und 2,1 V Spannung 0,1 g Antimon in 14 Minuten mit der für die elektrogravimetrischen Methoden üblichen Genauigkeit bestimmt werden.

An Hand einiger galvanostatischer Versuche wurden die anodischen und kathodischen Potentialzeitverläufe verfolgt, mit Hilfe derer der Stromstärkezeitverlauf, im Falle der elektrogravimetrischen Bestimmung des Antimons, gedeutet wurde.

Revue Roumaine de Chimie, 11, 217–223 (1966)

ELEKTROLYTISCHES SILBERBAD AUF GRUND VON PARASULFONAMIDOBENZOESÄURE

GHEORGHE FACSKO, FRANCISC GOLUMBIOSCHI und IOAN RĂDOI

Aus dem Laboratorium für Elektrochemie, Polytechnisches Institut Timişoara

Eingegangen am 29. April 1965

Die Silbersalze bilden mit der 4-Sulfonamidobenzoesäure einen weißen lockeren Niederschlag, der sich unter Zugabe von NaOH löst, und einen in stark alkalischem Medium stabilen Komplex bildet. In der Arbeit wird die Möglichkeit der Verwendung elektrolytischer Silberbäder auf Grund dieser Verbindung untersucht. Die kathodischen und anodischen Polarisationskurven werden aufgezeichnet. Es wird die Struktur des Niederschlages in verschiedenen Punkten der kathodischen Polarisationskurve, sowie das Verhalten der Anode verfolgt. Es wird der Einfluß der Konzentration des Elektrolyten, des Überschusses an 4-SB und NaOH, sowie der der Temperatur auf die Polarisationskurven untersucht. Die experimentellen Ergebnisse zeigen die Möglichkeit solche Silberbäder anzuwenden, wobei die Ergebnisse den cyanidischen Bädern gleichkommen.

Die Parasulfonamidobenzoesäure (4-SB) wurde schon lange synthetisiert, kam aber erst in letzter Zeit zu analytischer Anwendung. [1–6]

Mit dem Ag^+—Ion bildet sie eine schwach dissoziierte Verbindung, die sich in stark alkalischem Medium, wahrscheinlich gemäß der Gleichung:

$$\begin{gathered} H_2N.SO_2.C_6H_4COO^- + Ag^+ + OH^- \rightleftarrows \\ AgHN.SO_2.C_6H_4COO^- + H_2O \end{gathered} \qquad (1)$$

wieder auflöst.

In gegenwärtiger Arbeit wird das Verhalten eines Silberbades auf Grund dieser Verbindung überprüft.

---

[1] Gh. Ciuhandu, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Baza Cercetări Şti., Timişoara,* **2**, 135 (1955).

[2] Gh. Ciuhandu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. Bucarest,* **3**, 243 (1955).

[3] Gh. Ciuhandu, D. Ceauşescu und Gh. Facsko, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. Bucarest,* **5**, 79 (1957).

[4] Gh. Facsko und R. Minges, *Talanta,* **5**, 102 (1960).

[5] Gh. Facsko und R. Minges, *Bul. Inst. Politeh. Timişoara,* **6**, 63 (1961).

[6] Gh. Facsko und R. Minges, *Bul. Inst. Politeh. Timişoara,* **7**, 265 (1962).

Die erste Bedingung, die einem galvanischen Bad gestellt wird, ist die Sicherung von festhaftenden, kompakten und – wenn möglich – mikrokristallinen Niederschlägen. Deswegen darf das Silberion keinesfalls auf dem Grundmetall – gewöhnlich Kupfer – zementieren, d. h. sein reversibles Potential muß unter den gleichen Bedingungen negativer als das des Kupfers sein. Im Falle unseres Bades kann diese Bedingung leicht erfüllt werden, da das Gleichgewichtspotential des Silbers von der Konzentration des 4-SB und des Alkalihydroxyds abhängig ist.

Die Elektrodenreaktion kann durch die Gleichung:

$$\begin{gathered}\mathrm{Ag} + \mathrm{H_2NSO_2.C_6H_4COO^-} + \mathrm{OH^-} \longrightarrow \\ \mathrm{AgHNSO_2C_6H_4COO^-} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{e}\end{gathered} \tag{2}$$

wiedergegeben werden. Daraus erfolgt das Gleichgewichtspotential der Elektrode als:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\mathrm{AgHNSO_2.C_6H_4.COO^-}]}{[\mathrm{H_2N.SO_2.C_6H_4.COO^-}][\mathrm{OH^-}]} \tag{3}$$

Wie aus Gleichung (3) ersichtlich, verschiebt sich das Potential einer Silberelektrode im Kontakt mit unserem Elektrolyten, mit wachsender Alkalinität und ansteigender 4-SB-Konzentration zu negativeren Werten.

Diese Beziehung wurde experimentell überprüft. Abbildung 1 gibt das Potential einer Silberelektrode in einer 0,1 Äquivalentgramm $AgNO_3$/l und 0,2 Äquivalentgramm Natriumsalz der Parasulfonamidobenzoesäure/l enthaltenden Lösung, im Vergleich zu einer Kalomelelektrode, als Funktion der Alkalinität der Lösung wieder. Mit dem Ansteigen des 4-SB-Überschusses, verschiebt sich das Potential zu noch negativeren Werten.

Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß bei einer Konzentration von 2N NaOH, das Potential der Silberelektrode ungefähr 90 mV im Vergleich zur gesättigten Kalomelelektrode, bzw. 340 mV bezüglich der normalen Wasserstoffelektrode beträgt, was einer Konzentration an freien Silberionen von ungefähr $1{,}7.10^{-8}$ Äquivalentgramm/l entspricht. Es ist zu erwarten, daß diese verhältnismäßig niedrige Konzentration an freien Silberionen in der Lösung einen günstigen Einfluß auf die Struktur des Niederschlages und auf das Verhalten des Silberbades im allgemeinen hat.

Obige Erwägungen veranlaßten uns, Forschungen hinsichtlich der

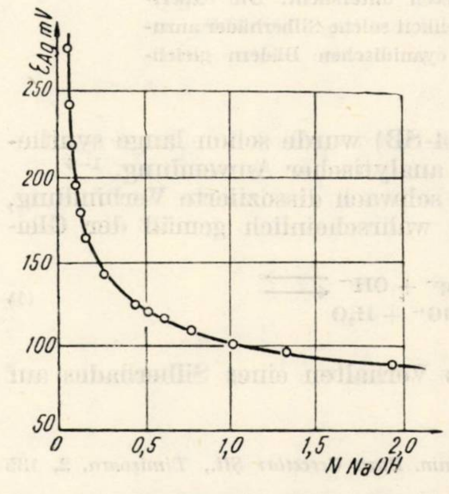


Abb. 1. – Das Potential einer Silberelektrode (im Vergleich zu einer gesättigten Kalomelelektrode) in einer 0,1 N$AgNO_3$ und 0,1 N Natriumsalz der 4-Sulfonamidobenzoesäure-Lösung, als Funktion der Alkalinität.

Verwendung der Verbindung des Silbers mit der 4-SB-Säure, in alkalischem Medium, als Versilberungselektrolyt, zu unternehmen. Die vorgängigen Ergebnisse werden in gegenwärtiger Arbeit dargestellt.

Im ersten Teil der Arbeit wurden die kathodischen Polarisationskurven aufgezeichnet, wobei parallel die Struktur des Silberniederschlages entsprechend den verschiedenen Teilen der Kurve verfolgt wurde.

Das Elektrolyt wurde folgendermaßen hergestellt :

Die gewünschte Quantität an 4-SB wurde in Wasser suspendiert und mit der nötigen Quantität einer konzentrierten Natriumhydroxydlösung neutralisiert. Es wurde dann unter Rühren die entsprechende Quantität an Silbernitrat in Form einer konzentrierten Lösung zugegeben, wodurch sich das schwerlösliche Salz des Silbers mit der 4-SB-Säure niederschlug. Das Rühren fortsetzend wurde zuerst die zur Wiederauflösung des Niederschlages nötige Natriumhydroxydmenge und dann der an Natriumhydroxyd gewünschte Überschuß zugegeben. Das Volumen der Lösung wurde dann bis zum gewünschten Volumen ergänzt.

Die Polarisationskurven wurden mit Hilfe einer klassischen Schaltung, durch Ändern der Elektrolysenstromstärke und das Messen des quasistationären Potentials der Elektrode mit Hilfe eines Potentiometers mit elektronischen Röhren vom Typ MW-11, im Vergleich zu einer gesättigten Kalomelelektrode, aufgezeichnet.

Die Verbindung zur Vergleichselektrode wurde mittels einer Luggin-Kapillare, die an der Oberfläche der Elektrode endete, bewerkstelligt. Einige Kurven, die mit einer 21,93 g/l $AgNO_3$, 40,88 g/l 4-SB (das Verhältnis 4-SB : Ag = 1) und 0,98 g/l NaOH Überschuß enthaltenden Lösung, bei drei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden, werden in Abbildung 2 wiedergegeben.

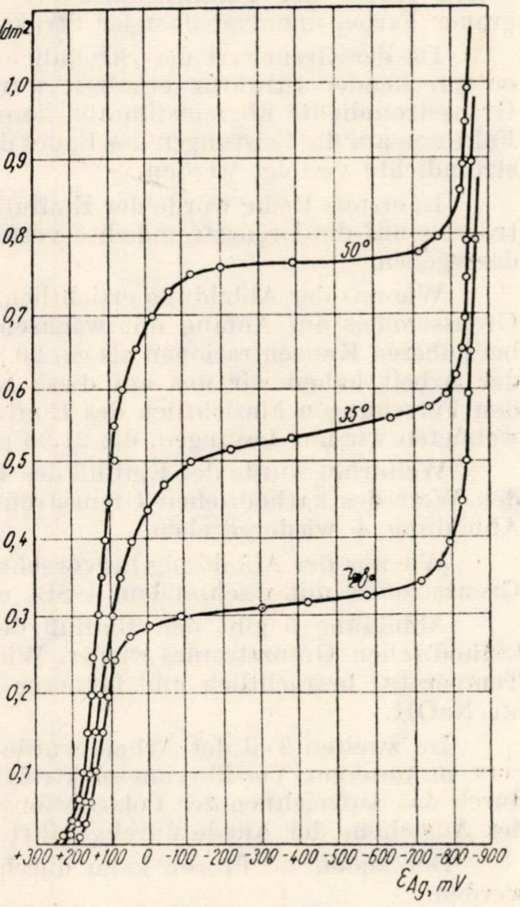


Abb. 2. — Kathodische Polarisationskurven, in einer 21,93 g/l Ag, 40,88 g/l 4-SB (Verhältnis 4-SB :Ag = 1) und 0,98 g/l NaOH Überschuß enthaltenden Lösung bei verschiedenen Temperaturen.

Wie aus der Abbildung ersichtlich, kennzeichnen sich die kathodischen Polarisationskurven durch die Existenz einer Grenzstromdichte, deren Wert mit der Temperatur beträchtlich ansteigt.

Das Verfolgen der Struktur des Niederschlages bei verschiedenen Stromdichten zeigte, daß auf dem ganzen ansteigenden Teil der Kurve, die Niederschläge kompakt, festhaftend und matt-weißer Farbe — ähnlich den aus cyanidischen Bädern erhaltenen — sind. Es muß hervorgehoben werden, daß die Farbe des Niederschlages bei seiner Herausnahme etwas dunkler ist, als Folge des Vorhandenseins eines dünnen Films an seiner Oberfläche, der aber durch Waschen mit reinem Wasser entfernt werden kann, wonach der Niederschlag die für die Silberniederschläge charakteristische Farbe erhält. Bei höheren Stromdichten — nach dem ersten Knick der Polarisationskurve — sind die Niederschläge dunkelgrauer Farbe, unentsprechender Struktur.

Da der Grenzwert der Stromdichten mit denen noch Niederschläge entsprechender Struktur erhalten wurden, stets mit der kathodischen Grenzstromdichte übereinstimmte, konnte der Einfluß der verschiedenen Faktoren auf die Leistungen des Bades durch deren Wirkung auf die Grenzstromdichte verfolgt werden.

In erster Reihe wurde der Einfluß der Silberkonzentration des Elektrolytes auf die Grenzstromdichte verfolgt. Er wird in Abbildung 3 wiedergegeben.

Wie aus der Abbildung ersichtlich, steigt der Wert des kathodischen Grenzstromes am Anfang mit wachsender Konzentration an, um dann, bei höheren Konzentrationen als ca. 20 g/l Ag, abzunehmen. In vorliegender Arbeit haben wir uns auf diese Konzentration beschränkt, und in den Forschungen hinsichtlich des Einflusses der anderen Parameter, verwendeten wir nur Lösungen, die 21,93 g/l Ag enthielten.

Weiterhin wurde der Einfluß des 4-SB- und NaOH-Überschusses auf den Wert des kathodischen Grenzstromes verfolgt. Dieser Einfluß ist in Abbildung 4 wiedergegeben.

Wie aus der Abbildung hervorgeht, sinkt der Wert des kathodischen Grenzstromes mit wachsendem 4-SB- und NaOH-Überschuß.

Abbildung 5 gibt den Einfluß der Temperatur auf den Wert des kathodischen Grenzstromes wieder. Wie ersichtlich, ist der Einfluß der Temperatur beträchtlich und betonter im Falle der kleinen Überschüsse an NaOH.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde das anodische Verhalten des Silbers in unserem Versilberungselektrolyten untersucht. Dies wurde auch durch das Aufzeichnen der Polarisationskurven und parallel das Verfolgen des Aussehens der Anode durchgeführt.

Der anodische Prozeß kann durch die Gleichung (2) wiedergegeben werden.

Im Falle ungenügender Menge an 4-SB bildet sich Silberoxyd, gemäß der Gleichung

$$2\,Ag + 2\,OH^- \longrightarrow Ag_2O + H_2O + 2e \qquad (4)$$

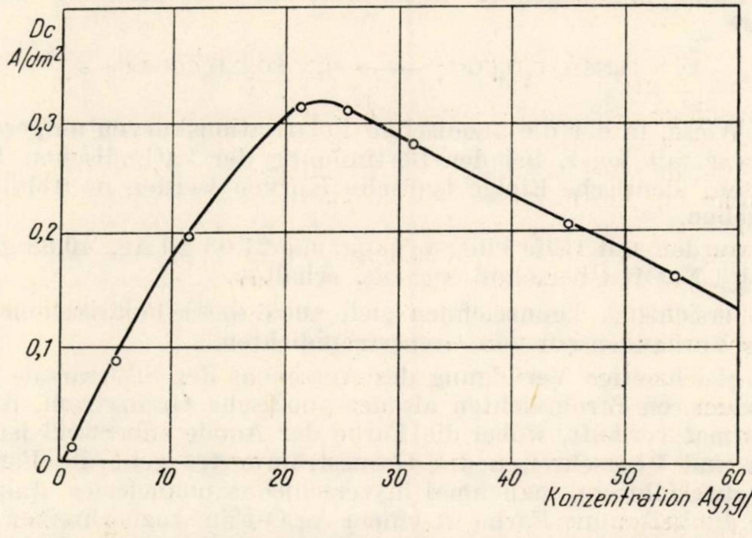


Abb 3. — Der kathodische Grenzstromwert als Funktion der Gesamtkonzentration des Silbers, bei einem Verhältnis 4-SB : Ag = 1 und einem 2,18 g/l NaOH Überschuß, bei 20°.

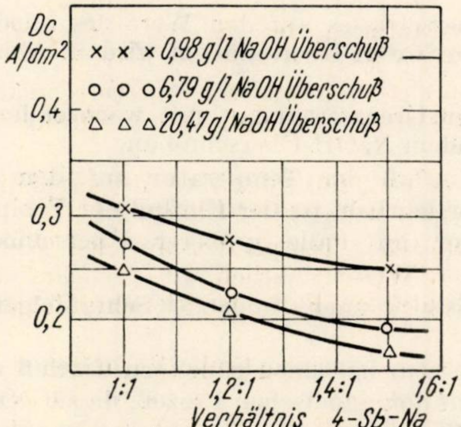


Abb. 4. — Der Einfluß des 4-SB : Ag-Verhältnisses auf den kathodischen Grenzstrom in einer 21,93 g/l Ag und verschiedene NaOH Überschüsse enthaltenden Lösung, bei 20°.

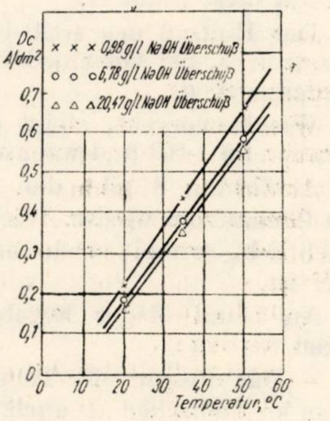


Abb. 5. — Der Einfluß der Temperatur auf den kathodischen Grenzstrom, in einer Lösung die 21,93 g/l Ag, 40,88 g/l 4-SB (4-SB : Ag = 1) und verschiedene NaOH-Überschüsse enthält.

und im Falle ungenügender Alkalinität das schwerlösliche Salz der 4-SB-Säure

$$Ag + H_2NSO_2.C_6H_4COO^- \longrightarrow H_2N.SO_2C_6H_4COOAg + e \qquad (5)$$

Die Weise, in der die anodischen Polarisationskurven aufgezeichnet wurden, war mit jener, bei der Bestimmung der kathodischen Kurven verwendeten, identisch. Einige typische Kurven werden in Abbildung 6 wiedergegeben.

Sie wurden mit Hilfe einer Lösung, die 21,93 g/l Ag, 40,88 g/l 4-SB und 0,98 g/l NaOH Überschuß enthielt, erhalten.

Wie ersichtlich kennzeichnen sich auch diese Polarisationskurven durch das Vorhandensein von Grenzstromdichten.

Die gleichzeitige Verfolgung des Aussehens der Silberanode zeigte, daß bei kleineren Stromdichten als der anodische Grenzstrom, die Auflösung normal verläuft, wobei die Farbe der Anode silberweiß ist. Beim Erreichen und Überschreiten des Grenzstromwertes geht die Farbe der Anode in dunkelbraun, manchmal in verschieden nuanciertes orangegelb, über. Die dunkelbraune Farbe ist einem Ag_2O-Film zuzuschreiben, wobei die orangegelblichen Nuancen wahrscheinlich die Interferenzfarben eines dünnen $H_2NSO_2C_6H_4COO$-Ag-Films sind. Bei höheren Stromdichten als die Grenzstromdichte findet die Entladung des Sauerstoffes statt. Da diese Grenzstromdichten die in unserem Versilberungsbad anwendbaren Höchstwerte darstellen, haben wir ferner den Einfluß der verschiedenen Faktoren auf diese studiert.

Der Einfluß des 4-SB-Überschusses auf den Wert des anodischen Grenzstromes, bei verschiedenen NaOH-Überschüssen wird in Abbildung 7 wiedergegeben.

Wie hervorgeht, steigt der Grenzstromwert mit wachsender Konzentration an 4-SB und wachsendem NaOH-Überschuß an.

Abbildung 8 gibt den Einfluß der Temperatur auf den anodischen Grenzstrom wieder. Wie ersichtlich, ist der Einfluß der Temperatur beträchtlich, wobei er betonter im Falle größerer Überschüsse an NaOH ist.

An Hand obiger Ergebnisse können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden :

— Das Steigern der Temperatur hat einen günstigen Einfluß sowohl auf den kathodischen als auch auf den anodischen Prozeß, da sie den Wert der Grenzstromdichten erhöht. Von diesem Standpunkt aus ist eine Temperatur von ungefähr 50° zu empfehlen. Aber auch bei gewöhlicher Temperatur können Stromdichten, die jenen, den cyanidischen Bädern entsprechenden, gleichkommen, verwendet werden.

Mit dem Steigern der 4-SB- und NaOH-Überschüsse, wächst der anodische Grenzstromwert, indem der kathodische sinkt. Um für beide Stromdichten annehmbare Werte zu haben, muß eine Kompromißlinie

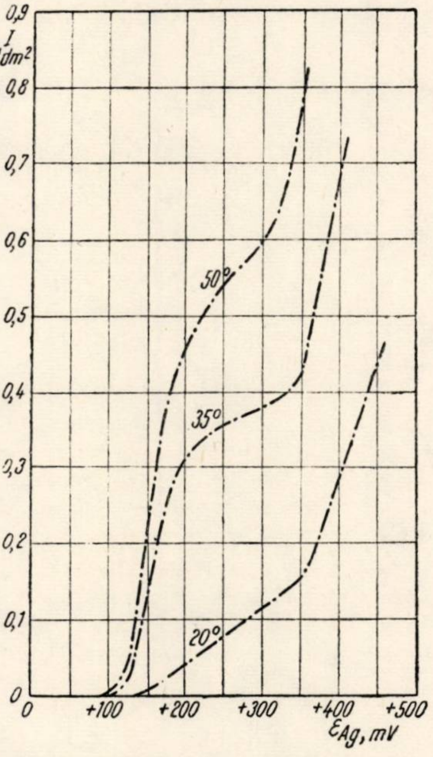


Abb. 6. — Die anodischen Polarisationskurven in einem Elektrolyt, das 21,93 g/l Ag, 40,88 g/l 4-SB (Verhältnis 4 SB : Ag = 1) und einen Überschuß an NaOH von 0,98 g/l enthält, bei verschiedenen Temperaturen.

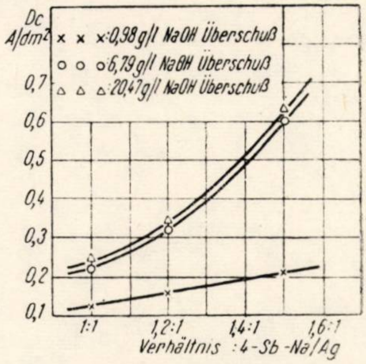
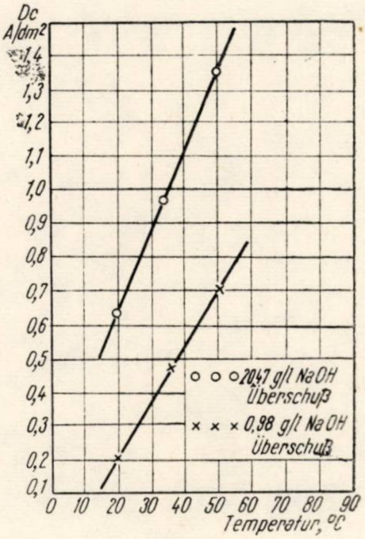


Abb. 7 — Der Einfluß des 4 SB : Ag-Verhältnisses auf den anodischen Grenzstrom, in einer 21,93 g/l Ag und verschiedene NaOH Überschüsse enthaltenden Lösung, bei 20°.

Abb. 8. — Der Einfluß der Temperatur auf den anodischen Grenzstrom, in einer Lösung, die 21,93 g/l Ag, 61,32 g/l 4-SB (Verhältnis 4-SB : Ag = 1,5) und verschiedene NaOH-Überschüsse enthält. →



verfolgt werden. Ein Verhältnis 4-SB/Ag von 1,2 und ein NaOH Überschuß von 2 g/l sind im allgemeinen annehmbar. Ein Silberbad, das den obigen Kriterien entspricht, arbeitet im Laboratorium schon länger als ein Jahr. Das Bad ist beständig, wobei die erhaltenen Silberniederschläge kompakt, festhaftend und guter Struktur sind. Im allgemeinen werden sie matt erhalten, lassen sich aber leicht auf Hochglanz polieren.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 217–223 (1966)

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 225–231 (1966)

MAGNETIC PROPERTIES OF THE BINUCLEAR ION $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$

J. MÁTHÉ and E. BAKK-MÁTHÉ

Babeş-Bolyai University, Cluj, Laboratory of Physical Chemistry

Received May 3, 1965

A method for the calculation of the formation constant of binuclear ions from magnetic measurements is shown. From these data the magnetic susceptibility of the dimeric ion can also be obtained. The method has been applied for the calculation of the formation constant and the magnetic susceptibility of the $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$ ion, using Mulay and Selwood data. Contrary to the supposition of these authors, the binuclear ion is paramagnetic with a diminished magnetic moment, as a consequence of the superexchange interactions between the spins of the two trivalent iron ions. The superexchange coupling constant has been calculated and a value of $J \approx -81$ cm^{-1} was obtained. From these data it may be assumed that the binuclear ion has a structure with two hydroxy bridges.

The ferric hydroxide and the hydrolysis products of trivalent iron ion possess special magnetic properties. [1–5] All investigations showed a diminution of the magnetic moment in these systems. The cause of this abnormal behaviour is the polymerisation of Fe^{3+} ions. This ion hydrolyses with decreasing acidity of solutions to form $[Fe(OH)]^{2+}$, $[Fe(OH)_2]^+$ and dimeric $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$ species, finally precipitating the polymeric hydrous ferric oxide. Mulay and co-workers [4, 5] have calculated the formation constant of the binuclear ion from the variation of magnetic susceptibilities of ferric ion solutions when the pH is increased, supposing that this dimeric ion is diamagnetic. From measurements of protonic relaxation time, Broersma [6] also concluded that the binuclear ion $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$ is diamagnetic and the ferric ion in $[Fe(OH)]^{2+}$ and $[Fe(OH)_2]^+$ has identical magnetic properties with the Fe^{3+} ion.

---

[1] A. Pascal, *Ann. Chim. (France)*, **16**, 571 (1909).

[2] A. Bose, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **A1**, 754 (1934).

[3] R. Chevalier and S. Mathieu, *Compt. rend.*, **206**, 1955 (1938).

[4] L. N. Mulay and P. W. Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2693 (1955).

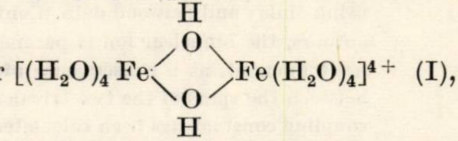
[5] L. N. Mulay and M. C. Naylor, in "Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds", edited by S. Kirschner, Mac Millan Co., New York, 1960, p. 530.

[6] S. Broersma, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1405 (1957).

The decrease of the magnetic moment of paramagnetic ions in binuclear complexes can be explained by a spin-spin coupling between the ions. There are two types of interactions :

a) *cation-anion-cation superexchange* in which the interactions between the neighbouring cations take place through anionic bridging groups.[7,8] Frequently the cations are connected with hydroxo- or oxo-groups. The strength of magnetic interactions depends on the electronic configurations of the interacting cations, on the number and nature of anions, on the cation-anion-cation valence-bond angle, being highest in the case of a 180° angle. The interaction is particularly strong in the case of oxo bridging groups, leading to a diamagnetism e. g. in binuclear complexes of ruthenium and rhenium[9,10] ($[Cl_5Ru-O-RuCl_5]K_4$, $[Cl_5Re-O-ReCl_5]K_4$) or to a considerable decrease of the magnetic moment, e.g. in basic rhodosalts of chromium[11] $[(NH_3)_5Cr-O-Cr(NH_3)_5]^{4+}$.

b) *cation-cation direct interactions* with overlapping of the cation orbitals, forming σ, π or δ bonds.

In the case of the binuclear ion $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$, the decrease of the magnetic moment can be explained by the spin-spin superexchange through the hydroxo- or oxo- bridging groups, two formulations of complex being possible[12,13]: either  $[(H_2O)_4Fe(OH)_2Fe(H_2O)_4]^{4+}$ (I), or $[(H_2O)_5Fe-O-Fe(H_2O)_5]^{4+}$ (II). On the basis of equilibrium measurements, it is not possible to decide upon the structure of the binuclear ion.[14] Whichever of these formula correspond to reality, it is highly improbable that the complex ion should be diamagnetic as supposed by Mulay and Selwood. On the other hand these authors do not exclude, for the dimeric ion, the possibility of having a moment of 1–2 Bohr-Magnetons.

The direct measurement of magnetic susceptibility of the binuclear ion is impossible ; this ion exists only in solution in equilibrium with other species : Fe^{3+}, $[Fe(OH)]^{2+}$, $[Fe(OH)_2]^+$. The susceptibility and forma-

---

[7] J. B. Goodenough, "Magnetism and the Chemical Bond", Interscience Publ., 1963, p. 165.

[8] J. Kanamori, *J. Phys. and Chem. Solids*, **10**, 87 (1959).

[9] B. Jezowska-Trzebiatowska, *Experientia, Suppl.* **9**, 128 (1964).

[10] J. D. Dunitz and L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2594 ; B. Jezowska-Trzebiatowska and S. Wajda, *Bull. Acad. polon. Sci.*, cl. III, **2**, 249 (1954) ; **6**, 217 (1958) ; B. Jezowska-Trzebiatowska and W. Wojciechowski, *Zhur. strukt. Khim.*, **4**, 872 (1963).

[11] A. Earnshaw and J. Lewis, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 396 ; W. Wojciechowski and B. Jezowska-Trzebiatowska, *Bull. Acad. polon. Sci.*, **11**, 79 (1963).

[12] B. O. Hedström, *Arkiv Kemi*, **6**, 1 (1953).

[13] G. Jander and K. F. Jahr, *Kolloid Beihefte*, **43**, 323, 305 (1936) ; O. E. Zwiagincew and J. C. Lopatto, *Zhur. neorg. Khim.*, **6**, 863 (1961).

[14] H. Taube, in "Progress in Stereochemistry", vol. 3, editors B. P. D. de la Mare and W. Klyne, Butterworths, London, 1962, p. 95.

tion constant of the binuclear ion can be calculated with our method from the solution susceptibility.[15] The object of this paper is the calculation of magnetic susceptibility and formation constant of the binuclear ion $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$ from Mulay's and Selwood's experimental data.

CALCULATION OF MAGNETIC SUSCEPTIBILITY AND FORMATION CONSTANT

The ferric ion can participate in the following hydrolysis reactions in aqueous solutions:

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(OH)]^{2+} + H^+ \tag{1}$$

$$Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons [Fe(OH)_2]^{+} + 2H^+ \tag{2}$$

$$2Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons [Fe_2(OH)_2]^{4+} + 2H^+ \tag{3}$$

These equilibria are characterized by the formation constants K_{11}, K_{12} and K_{22}.

The hydrolysis can be followed with the aid of magnetic measurements. The susceptibility of the solution, according to the additivity rule of Wiedemann, is given by the equation:

$$\begin{aligned}\chi_{exp} &= \chi_{Fe}w_{Fe} + \chi_{Fe(OH)}w_{Fe(OH)} + \chi_{Fe(OH)_2}w_{Fe(OH)_2} + \chi_{Fe_2(OH)_2}w_{Fe_2(OH)_2} + \\ &+ \sum_i \chi_i w_i = \chi_{Fe}[w^0_{Fe} - (w_{Fe})_{Fe(OH)} - (w_{Fe})_{Fe(OH)_2} - (w_{Fe})_{Fe_2(OH)_2}] + \\ &+ \chi_{Fe(OH)}\cdot\frac{M_{Fe(OH)}}{M_{Fe}}(w_{Fe})_{Fe(OH)} + \chi_{Fe(OH)_2}\cdot\frac{M_{Fe(OH)_2}}{M_{Fe}}(w_{Fe})_{Fe(OH)_2} + \\ &+ \chi_{Fe_2(OH)_2}\cdot\frac{M_{Fe_2(OH)_2}}{2M_{Fe}}\cdot(w_{Fe})_{Fe_2(OH)_2}\end{aligned} \tag{4}$$

where

χ_{exp} — the specific susceptibility of the solution
χ_X — the specific susceptibility of sample X
w_X — the weight fraction of complex X, where $X=[Fe_i(OH)_j]^{(3i-j)+}$, $i = 1, 2$ and $j = 0, 1, 2$
w^0_{Fe} — the initial weight fraction of the ferric ion
$(w_{Fe})_X$ — the weight fraction of the ferric ion in the X complex
M_X — the molecular weight of X
$\sum_i \chi_i w_i$ — the contribution of solvent and other species to the susceptibility of solution, which do not participate in the hydrolysis equilibrium.

Between w_X and $(w_{Fe})_X$ the following equality can be written

$$w_X = \frac{M_X}{M_{Fe}}(w_{Fe})_X$$

---

[15] J. MÁTHÉ, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. Bucarest*, **13**, 805 (1964).

The relation between the concentrations of the different ferric species and the corresponding weight fractions is given by

$$\frac{(w_{\mathrm{Fe}})_{\mathrm{Fe}_i(\mathrm{OH})_j}}{w^0_{\mathrm{Fe}}} = \frac{i[\mathrm{Fe}_i(\mathrm{OH})_j]}{c_{\mathrm{Fe}}}$$

where

c_{Fe} — the concentration of total iron in solution;

by using these relations equation (4) can be written as

$$\left(\frac{\chi'_{\mathrm{exp}}}{w^0_{\mathrm{Fe}}} - \chi_{\mathrm{Fe}}\right) c_{\mathrm{Fe}} = \Delta\chi_{\mathrm{Fe(OH)}}[\mathrm{Fe(OH)}^{2+}] + \Delta\chi_{\mathrm{Fe(OH)}_2}\cdot[\mathrm{Fe(OH)}_2^{+}] + \\ + \Delta\chi_{\mathrm{Fe}_2(\mathrm{OH})_2}\cdot 2[\mathrm{Fe}_2(\mathrm{OH})_2^{4+}] \tag{5}$$

χ'_{exp} — the solution susceptibility corrected with the term $\sum_i \chi_i w_i$. $\Delta\chi_{\mathrm{Fe(OH)}}$, $\Delta\chi_{\mathrm{Fe(OH)}_2}$, $\Delta\chi_{\mathrm{Fe}_2(\mathrm{OH})_2}$ represent the following:

$$\Delta\chi_{\mathrm{Fe(OH)}} = \chi_{\mathrm{Fe(OH)}}\cdot\frac{M_{\mathrm{Fe(OH)}}}{M_{\mathrm{Fe}}} - \chi_{\mathrm{Fe}}\,; \quad \Delta\chi_{\mathrm{Fe(OH)}_2} = \chi_{\mathrm{Fe(OH)}_2}\frac{M_{\mathrm{Fe(OH)}_2}}{M_{\mathrm{Fe}}} - \chi_{\mathrm{Fe}}$$

$$\Delta\chi_{\mathrm{Fe}_2(\mathrm{OH})_2} = \chi_{\mathrm{Fe}_2(\mathrm{OH})_2}\cdot\frac{M_{\mathrm{Fe}_2(\mathrm{OH})_2}}{2M_{\mathrm{Fe}}} - \chi_{\mathrm{Fe}}.$$

By using equation (5) and the equilibrium constants K_{11} and K_{12}, we obtain:

$$\Delta\chi \equiv \left(\frac{\chi'_{\mathrm{exp}}}{w^0_{\mathrm{Fe}}} - \chi_{\mathrm{Fe}}\right) c_{\mathrm{Fe}} - \left[\Delta\chi_{\mathrm{Fe(OH)}}\cdot\frac{K_{11}}{[\mathrm{H}^+]} + \Delta\chi_{\mathrm{Fe(OH)}_2}\cdot\frac{K_{12}}{[\mathrm{H}^+]^2}\right][\mathrm{Fe}^{3+}] = \\ = \Delta\chi_{\mathrm{Fe}_2(\mathrm{OH})_2}\cdot 2[\mathrm{Fe}_2(\mathrm{OH})_2^{4+}]. \tag{6}$$

Supposing that the dimeric ion is diamagnetic $|\chi_{\mathrm{Fe}_2(\mathrm{OH})_2}| \ll \chi_{\mathrm{Fe}}$ and if we do not take into account the equilibria (1) and (2), equation (6) is reduced to the relation of Mulay and Selwood:

$$\frac{[\mathrm{Fe}^{3+}]}{c_{\mathrm{Fe}}} = \frac{\chi'_{\mathrm{exp}}}{w^0_{\mathrm{Fe}}} / \chi_{\mathrm{Fe}} \tag{7}$$

From equation (6) we obtain the concentration of binuclear ion:

$$[\mathrm{Fe}_2(\mathrm{OH})_2^{4+}] = \frac{\Delta\chi}{2\,\Delta\chi_{\mathrm{Fe}_2(\mathrm{OH})_2}} \tag{8}$$

The formation constant of the binuclear ion, K_{22} becomes:

$$K_{22} = \frac{[\mathrm{Fe}_2(\mathrm{OH})_2^{4+}]\,[\mathrm{H}^+]^2}{(c_{\mathrm{Fe}} - 2[\mathrm{Fe}_2(\mathrm{OH})_2^{4+}])^2}\left(1 + \frac{K_{11}}{[\mathrm{H}^+]} + \frac{K_{12}}{[\mathrm{H}^+]^2}\right)^2 = \\ = \frac{\Delta\chi/2\Delta\chi_{\mathrm{Fe}_2(\mathrm{OH})_2}}{(c_{\mathrm{Fe}} - \Delta\chi/\Delta\chi_{\mathrm{Fe}_2(\mathrm{OH})_2})^2}\left(1 + \frac{K_{11}}{[\mathrm{H}^+]} + \frac{K_{12}}{[\mathrm{H}^+]^2}\right)^2[\mathrm{H}^+]^2 \tag{9}$$

and

$$\frac{2c_{\mathrm{Fe}}^2}{\Delta\chi}(\Delta\chi_{\mathrm{Fe_2(OH)_2}})^2 - 4c_{\mathrm{Fe}}\,\Delta\chi_{\mathrm{Fe_2(OH)_2}} + 2\Delta\chi = \\ = \frac{\Delta\chi_{\mathrm{Fe_2(OH)_2}}}{K_{22}}\left(1 + \frac{K_{11}}{[\mathrm{H}^+]} + \frac{K_{12}}{[\mathrm{H}^+]^2}\right)^2 [\mathrm{H}^+]^2. \tag{10}$$

In this equation, $\Delta\chi_{\mathrm{Fe_2(OH)_2}}$ and $\Delta\chi_{\mathrm{Fe_2(OH)_2}}/K_{22}$ are unknown. We obtained the $\Delta\chi$ from the magnetic susceptibilities at different pH, calculating the $[Fe^{3+}]$ by successive approximations : first we presume that the binuclear ion is diamagnetic and we obtain a value for the ferric ion concentration by means of (7). On the basis of theoretical considerations (weak crystal field) it is justified to suppose that the susceptibility of trivalent iron in $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ and $[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^{+}$ is identical and $\chi_{\mathrm{Fe}} \simeq \chi_{\mathrm{Fe(OH)}} \simeq \chi_{\mathrm{Fe(OH)_2}}$. Equation (10) was solved using a graphical method, representing $\Delta\chi_{\mathrm{Fe_2(OH)_2}}/K_{22}$ in function of $\Delta\chi_{\mathrm{Fe_2(OH)_2}}$. A series of curves were obtained, their intersection representing the solution of the equation. The table contains the results at the temperatures 16, 25, 35, 45 and 55°. The values of equilibrium constants K_{11} and K_{12} were taken from Hedström's work. [12] The effective magnetic moment calculated from the Curie-Weiss equation $\chi = C/T + \theta$ and $\mu_{\mathrm{eff}} = 2.84\sqrt{C}$ obtaining for $\mu_{\mathrm{eff}} = 4.73$ B.M. and $\theta = 384$. If we calculate the magnetic moment with the relation $\mu = 2.84\sqrt{(\chi_{\mathrm{Fe}}^M)_D\,T}$ we obtain a value of 3.09 B. M. at 289 °K, instead of 5.90 B.M. which is the magnetic moment of Fe^{3+} ion. The symbol $(\chi_{\mathrm{Fe}}^M)_D$ indicates the molar susceptibility of ferric ion in binuclear complex.

Table

Magnetic susceptibility and formation constant of $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$

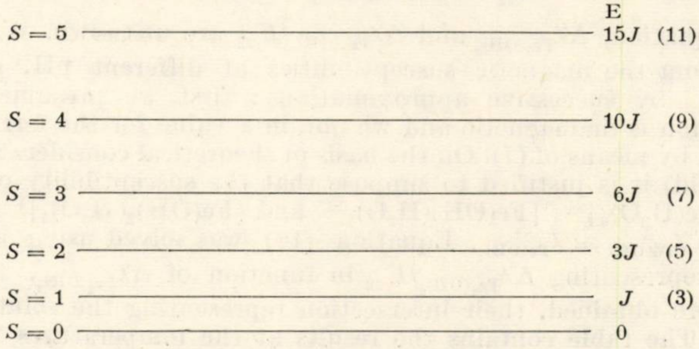
T °K	$-\Delta\chi_{\mathrm{Fe_2(OH)_2}}.10^4$	$(\chi_{\mathrm{Fe}}^M)_D.10^4$	$K_{22}.10^2$
328	1.62	38.8	6.2
318	1.68	39.3	4.4
308	1.75	39.9	3.9
298	1.82	40.4	3.2
289	1.89	41.0	2.6

DISCUSSION

From the table data it follows that the binuclear ion $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$ is not diamagnetic as it was supposed by Mulay and Selwood, but possesses weak paramagnetic properties. The decrease of the magnetic moment can be explained by a spin-spin coupling between the ions. If S_1 and S_2 are the spins of the ions in binuclear complex, the spin Hamiltonian of the system is of the form :

$$\mathfrak{H} = -J\,\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \tag{11}$$

J is the exchange coupling constant. In the case of trivalent iron $S_1 = S_2 = 5/2$, six energetic levels are possible, placed as in the figure,



Level scheme for a spin-spin interaction with $S_1 = S_2 = 5/2$ $S = S_1 + S_2$.
Numbers in parentheses give the spin degeneracy.

corresponding to the total spin $S = 0, 1, 2, 3, 4$, and 5. Their energy is given by[16]

$$E = -\frac{1}{2} J . (S + 1) . S \tag{12}$$

The van Vleck equation[16, 17] for the magnetic susceptibility of the Fe(III) ion in binuclear complex may be written as follows :

$$(\chi^M_{\mathrm{Fe}})_D = \frac{\mathfrak{N}\beta^2 g^2}{3kT} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{14J}{kT}\right) + 5\exp\left(-\frac{12J}{kT}\right) + 14\exp\left(-\frac{9J}{kT}\right) + 30\exp\left(-\frac{5J}{kT}\right) + 55}{\exp\left(-\frac{15J}{kT}\right) + 3\exp\left(-\frac{14J}{kT}\right) + 5\exp\left(-\frac{12J}{kT}\right) + 7\exp\left(-\frac{9J}{kT}\right) + 9\exp\left(-\frac{5J}{kT}\right) + 11} \tag{13}$$

where $\mathfrak{N}$, β, g, k, T have the usual significance. For the giromagnetic factor the value 2.00 has been taken. In order to find the experimental results, J should be approximately comprised between -80 and -83 cm^{-1}. The negative sign indicates an antiferromagnetic interaction.

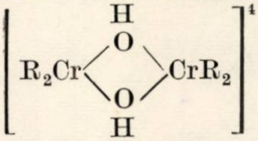
In this binuclear ion the magnetic coupling between the spins of two trivalent iron ions can be explained by Goodenough's correlation effect and by cation-cation interactions.[7] The first effect is due to the simultaneous formation of partial covalent bond on each side of the anion.

---

[16] C. J. Ballhausen, "Introduction to the Ligand Field Theory", McGraw-Hill Co., New York, 1962, p. 148.

[17] J. H. Van Vleck, "The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities", Oxford University Press, New York, 1932.

In the case of the $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$ structure with a valence bond angle 90°, two p electrons from the same orbital of oxygen can form a p_σ bond with the e_g orbital of one cation and a p_π bond with the t_{2g} orbital of the other. Cation-cation direct interaction with overlapping of the two t_{2g} orbitals of the two Fe(III)-ion also is possible if the distance Fe—Fe allows it. These two effects give antiparallel spin coupling. The strength of superexchange coupling, according to Goodenough, in the case of a structure [cation $(d^5) - O^{2-}$ — cation (d^5)] with an angle 90° is $-140\ cm^{-1}$. If the angle between the $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$ is 180°, Goodenough assumes for the superexchange constant a higher value — $500\ cm^{-1}$. Between the J and the number of bridging groups there exists an inverse proportionality.[17, 18] The value of $-81\ cm^{-1}$ found by us for the binuclear ion is in agreement with the value predicted by Goodenough for the 90° cation-anion-cation interaction and with the exchange interaction constants in other binuclear complexes with hydroxo bridges : e.g. Kobayashi and co-workers[19] found for J in $[(NH_3)_5Cr-OH-Cr(NH_3)_5]^{5+}$ the value $-19\ cm^{-1}$, Earnshaw and Lewis in binuclear chromium (III) complexes with two OH bridges



obtained[11] values between -8 and $-14\ cm^{-1}$.

In binuclear compounds with an oxo bridge the exchange coupling constant has a higher value : e.g. for $[(NH_3)_5Cr-O-Cr(NH_3)_5]^{4+}$ $J = -140\ cm^{-1}$, and for the binuclear *o*-phenantroline complex of iron (III) $[(Phen)_2ClFe-O-Fe(H_2O)(Phen)_2]^{3+}$ J was determined by different authors,[11, 20] obtaining -280 and $-344\ cm^{-1}$. On the basis of the J value found in $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$ it may be assumed that this ion has the structure (I) suggested by Hedström,[12] with two OH bridges. The hydrolysis product of chromium has a similar structure, as Kolaczkowski and Plane[21] have shown on the basis of measurements of isotopic exchanges with O.[18]

Our method makes possible the calculation of the formation constant K_{22} of the binuclear ion (see the table data). We have found for K_{22} the value of 3.2×10^{-2} at 25°. This value is higher than Hedström's and Milburn's values[22] (1.2×10^{-3} and 2.6×10^{-3}) but it is in a satisfactory agreement with the spectrophotometric data of Mulay and Selwood 0.7×10^{-2} (15°) and 3.3×10^{-2} (51°). The discrepancies may be explained by kinetic effects. The formation of dimer being a slow process, the equilibrium constant depends on the age of the solution.[5]

---

[18] M. A. Gileo, *Phys. Rev.*, **109**, 777 (1958).

[19] H. Kobayashi, T. Hasada, E. Kanda and M. Mori, *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 1646 (1960).

[20] N. Eliott, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1273 (1961).

[21] R. W. Kolaczkowski and R. A. Plane, *Inorg. Chem.*, **3**, 322 (1964).

[22] J. Bjerrum, G. Schwarzenbach and L. G. Sillén, "Stability Constants", part II. The Chemical Society, London, 1957, p. 11 ; R. M. Milburn and W. C. Voshburg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1352 (1955).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 225–231 (1966)

In the case of the [illegible] structure with a valence bond arises, two electrons from the same orbital of oxygen can form a π bond with the t_{2g} orbital of one cation and a π bond with the t_{2g} orbital of the other. Cation-cation direct interaction with overlapping of the two t_{2g} orbitals of the two Ti(III) ions also is possible if the distance [illegible]. These two effects give antiparallel spin coupling. The strength of superexchange coupling according to Goodenough, in the case of a symmetric position [illegible] with an angle of [illegible] is [illegible] cm⁻¹; if the angle between the [illegible] is 90°, Goodenough assumes for the superexchange coupling a higher value ~ 500 cm⁻¹. Between the J and the numbers of [illegible] there is an inverse proportionality. A value of [illegible] found by us for the [illegible] ion is in agreement with the value predicted by Goodenough for the 90° cation-anion-cation angle, and with the exchange interaction constants in other [illegible] with hydroxo bridges, e.g. Kobayashi and co-workers found for J in [illegible] the value [illegible] cm⁻¹. [illegible] found for copper(II) complexes with two OH bridges

[illegible] obtained J values between ~ 4 and ~ 14 cm⁻¹.

In binuclear compounds with an oxo bridge the exchange coupling constant is [illegible] higher, e.g. for [illegible] and for the binuclear [illegible] complex of iron [illegible] was determined by different [illegible] obtaining [illegible]. In the case of the J value found in [illegible] it may be assumed that [illegible]. The [illegible] of chromium has a similar [illegible], therefore, as Kobayashi and [illegible] have shown on the basis of [illegible] of average magnetic [illegible] with [illegible].

The fact of magnetic [illegible] of the [illegible] constant [illegible] values higher than [illegible] [illegible] the formation of dimers being a slow process [illegible] depending on the age of the solution.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 233–238 (1966)

LE COMPORTEMENT DE L'OXYDE DE CALCIUM À DE HAUTES TEMPÉRATURES

DAN MACAROVICI

Académie de la République Socialiste de Roumanie, Filiale de Cluj
Institut de Chimie

Reçu le 26 juin 1965

L'oxyde de calcium subit sous l'action de la température deux transformations structurelles réversibles (à 470–490° et 700–715°) mises en évidence à l'aide de l'analyse thermique différentielle et de l'analyse röntgen (la méthode Debye-Scherrer à hautes températures).

Dans un travail antérieur [1] on a étudié à l'aide de l'analyse thermique différentielle, la réaction, à l'état solide, entre le pyrophosphate de calcium et l'oxyde de calcium et on a remarqué à environ 500° un effet endothermique.

On a fait alors la supposition que cet effet est dû à une transformation physique de phase, plus probablement de l'oxyde de calcium ; maintenant, dans les essais présentés ci-dessous, on recherche les preuves.

Dans la littérature il y a une série de données concernant l'influence de la température sur l'oxyde de calcium.

P. N. Latschenko [2] montre qu'en déterminant la chaleur spécifique de l'oxyde de calcium à différentes températures on a observé, à la température de 405–410°, une anomalie dans la suite des données obtenues.

Dans la courbe d'échauffement de l'oxyde de calcium, provenant de l'azotate de calcium, R. B. Sosman et les collaborateurs [3] de même que O. Andersen [4] ont remarqué une déviation à environ 425–430° qui n'apparaît plus sur la courbe de refroidissement.

L'analyse thermique différentielle de l'oxyde de calcium, entre 255 et 500°, a été faite par B. V. Subba Rao et les collaborateurs [5]. Il y a un effet endothermique à 442°. En conformité avec leur notation, à cette température, a lieu la transformation de la forme α de l'oxyde de calcium, stable à basse température en la forme β, stable à haute température.

---

[1] C. Liteanu et D. Macarovici, *Studii şi Cercetări Chim. Cluj*, **13**, 157 (1962).

[2] P. N. Latschenko, *Compt. rend.*, **147**, 58 (1908).

[3] R. B. Sosman, J. C. Hostetter et H. E. Merwin, *J. Washington Acad. Sci*, **5**, 563 (1915).

[4] O. Andersen, *Norgesgeol. Undesok.*, N°. **101**, 1/54, 45 (1922).

[5] B. V. S. Subba Rao, D. S. Datar et Abde Ali, *J. Scient. and Ind. Res.*, **B20**, 347 (1961).

C.H.B. Mee [6] en étudiant la conductibilité électrique de l'oxyde de calcium en fonction de la température, a remarqué que, au-delà de 800°K ($>527°$) la courbe représentative a un changement de pente. On suppose, pour les basses températures, une semi-conductibilité sur la surface des crystallites et au-delà de 800°K aussi une émission thermionique d'électrons par les pores de l'échantillon.

A. P. Nachodnova [7] montre que sur la courbe : $\log \delta - 1/T$ ($\delta =$ conductibilité électrique, $T =$ température) il y a un changement de pente à 680°.

Du point de vue structurel l'oxyde de calcium appartient au système cubique à faces centrées, de type NaCl, où $\mathbf{a} = 4{,}7990$ Å.

D'après K. A. Kiyama [8], la structure cristalline de l'oxyde de calcium, obtenu par la désagrégation thermique du carbonate de calcium, ne change pas après une calcination à hautes températures. B. V. Volkonski et V. I. Sadkov [9] soutiennent que les distances interplanaires se modifient avec la température.

C. F. Grain et W. J. Campbel [10] en mesurant, à l'aide de l'analyse röntgen à hautes températures, la dilatation thermique de la cellule élémentaire cristalline, n'ont observé aucune transformation de phase dans l'oxyde de calcium.

Les déterminations röntgen de B. N. Vinogradov [11] montrent que les spectres obtenus pour l'oxyde de calcium provenant du carbonate de calcium calciné à 650, 900 et 1 500° sont identiques.

Le phénomène de sintérisation de l'oxyde de calcium n'apparaît pas, d'après R. Pampuch [12], jusqu'à 876°.

Toutes ces données, indiquent le fait que l'oxyde de calcium subit pendant l'augmentation de la température une transformation quelconque, encore insuffisamment élucidée.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tous les essais ont été faits avec de l'oxyde de calcium obtenu en calcinant pendant deux heures à 1200°, un carbonate de calcium précipité *p.a.* (Merck).

L'analyse thermique différentielle a été faite avec un montage type Paulik-Erdely ainsi que sur un appareil avec enregistrement automatique type Kurnakov. On a suivi les courbes d'échauffement et aussi les courbes de refroidissement entre 20 et 1 000°.

Les spectres röntgen ont été faits à l'aide d'une chambre Debye-Scherrer pour hautes températures. Le même échantillon introduit dans un capillaire en quarz a été exposé successivement à la température de la chambre, à 550°, 720° et de nouveau à la température de la chambre.

---

[6] C. H. B. Mee, *Nature*, **190**, 1093 (1961).

[7] A. P. Nachodnova, *J. Fiz. Khim.*, **30**, 1469 (1956).

[8] K. A. Kiyama, *Waseda Appl. Chem. Soc. Bl.*, **17**, 39 (1940) ; *Chem. Z.*, **1941**, I, 1396.

[9] B. V. Volkonskii et V. I. Sadkov, *Trudy. Gos. Vses. Inst. Proekt. i. Nauk Issled. Rab. v Tsement Prom.*, **19**, 126 (1956) ; *Ref. J. Khim.* **1957**, 18266.

[10] C. F. Grain et W. J. Campbell, *U.S.Bur.Mines Rept. Invest.*, N°. 5982 (1962) ; *Chem. Abstr.*, **57**, 2940 g (1962).

[11] B. N. Vinogradov, *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Stroit- i Arkhitekt.*, **5**, 113 (1962) ; *Chem. Abstr.* **57**, 4324 e (1962).

[12] R. Pampuch, *Silicates inds.*, **23**, 119, 191 (1958).

DISCUSSION DES RÉSULTATS

L'analyse thermique différentielle (fig. 1) indique deux effets endothermiques, l'un à 470—490° assez intense et le deuxième à 700—715° d'inténsité plus petite (proportionnellement 1/3—1/4 du premier effet).

Le premier effet, déjà mentionné[5] est dû à la transformation de la forme α —CaO en forme β —CaO.

Le deuxième effet, observé pour la première fois, dénote une autre transformation, du β —CaO au γ—CaO, en utilisant la même notation.

Le composé le plus proche de l'oxyde de calcium du point de vue chimique, est l'hydroxyde de calcium.

Pour éviter toute confusion, on a fait aussi l'analyse thermique différentielle de l'hydroxyde de calcium (la ligne interrompue de la fig. 1).

On peut observer un effet endothermique extrêmement intense entre 525 et 620°, avec un minimum à environ 580°, correspondant à la déshydratation.

Le deuxième effet endothermique, qui pour l'oxyde de calcium a lieu à 700—715°, apparaît aussi, mais déplacé vers une température plus élevée, ~ 780—800°. Ce déplacement est expliquable si l'on tient compte du fait que la déshydratation a lieu à une température supérieure au premier effet thermique de l'oxyde de calcium et qui est très proche de la température à la quelle a lieu le deuxième effet.

Ensuite on a poursuivi le comportement de l'oxyde de calcium au refroidissement et à un nouveau chauffage sans interruption.

Il n'y a aucun effet thermique ce qui dénote, en première apparence, l'absence d'un phénomène réversible.

Si on laisse refroidir lentement l'oxyde de calcium pendant 24 heures, à un nouveau réchauffement les effets thermiques réapparaissent. C'est-à-dire que le phénomène de transformation est réversible, mais il n'est pas instantané.

Le passage inverse, de la forme β, stable à hautes températures, à la forme α, stable à basses températures, a lieu après une période de temps plus longue (mais pas plus de 24 h), en conséquence les effets thermiques ne sont plus saisissables.

Pour déceler les transformations qui ont lieu, on a recouru à l'analyse röntgen à hautes températures.

Dans la fig. 2 sont données, sous forme graphique, les valeurs d/n des spectres de l'oxyde de calcium à la température normale (2 *a*), à 550° (2*b*), 720° (2*c*) et de nouveau à la température normale (2*d*).

Les spectres enregistrés à 550° et 720° nous donnent la situation structurelle des domaines d'existence de la forme β, respectivement la forme γ.

En comparant ces spectres avec le spectre de la température normale (2*a*), on peut déceler de différences sensibles.

Le fait que, après le refroidissement, le spectre normal de l'oxyde de calcium réapparaît (2*d*), confirme la réversibilité des transformations.

Fig. 1. — L'analyse thermodifférentielle de l'oxyde de calcium et de l'hydroxyde de calcium (ligne interrompue).

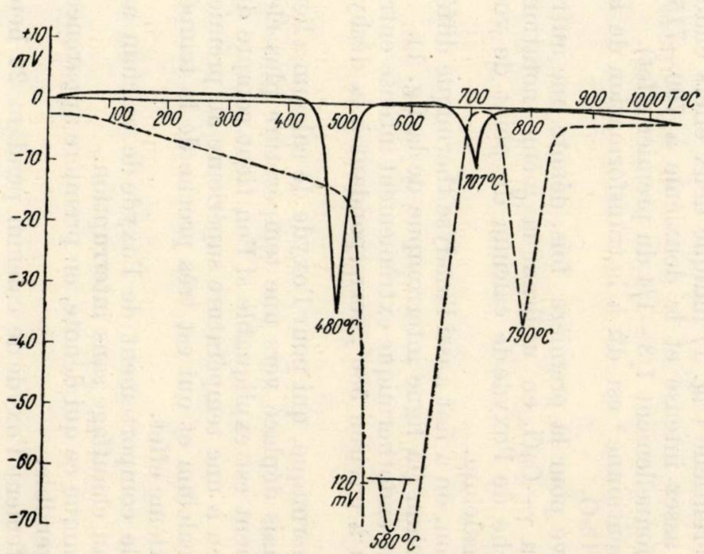
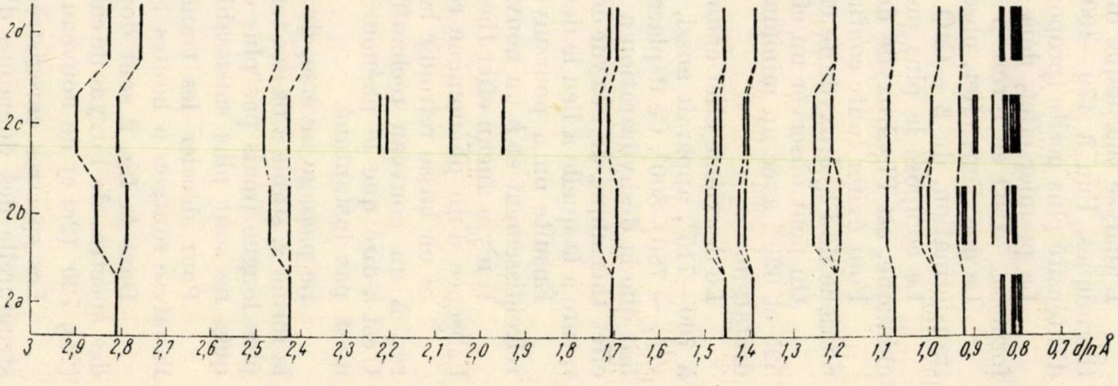


Fig. 2. — Les valeurs d/n (Å) des spectres röntgen : a) CaO à la température normale ; b) CaO à 550° ; c) CaO à 720° ; d) CaO de nouveau à la température normale.



La discussion des spectres a été faite en se basant sur les indications données par E. Brandenberger et W. Epprecht[13].

Le spectre pris à 550° (2*b*) présente des doublets accompagnés d'un déplacement des lignes vers des valeurs d/n plus grandes.

Le déplacement des positions des lignes, accompagné de l'apparition des doublets, signifie la modification des constantes et l'abaissement de la symétrie. Dans notre cas, un passage du système cubique vers le système tétragonal.

Dans le spectre enregistré à 720° (2*c*) la situation des doublets est la même, mais on remarque aussi l'apparition des quelques nouvelles lignes. C'est probable que cela signifie la formation d'une suprastructure qui au fait ne modifie pas le réticule élémentaire et le système de cristallisation déjà existant.

On ne peut pas exclure la possibilité de l'apparition du phénomène de sintérisation quoique peu probable.

Les transformations subies par l'oxyde de calcium avec l'augmentation de la température sont des transformations polymorphes réversibles.

J. A. Hedvall[14], qui a analysé les réactions chimiques à l'état solide entre l'oxyde de calcium et une série des sels ($MgCO_3$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $FeSO_4$, $CrPO_4$ etc.) a montré que la température où le rendement de la réaction est sensible se trouve aux environs de 500–510°.

Cette température coïncide avec la température de transformation de la forme α en β de l'oxyde de calcium et on peut déduire que la forme β est plus réactive.

Tout de même on peut déduire qu'au moins partiellement, la modification de la conductibilité électrique constatée par une série d'auteurs[6,7] est due aux modifications dans la structure cristalline de l'oxyde de calcium.

CONCLUSIONS

1. Entre 20 et 1000° l'oxyde de calcium subit deux transformations d'état physique avec absorption d'énergie (les effets endothermiques à 470–490° et 700–715°) mises en évidence avec l'analyse thermique différentielle.

2. Ces transformations sont réversibles, mais le phénomène n'est pas instantané.

3. L'analyse röntgen aux températures de 550° et 720° a montré que ces effets thermiques sont dus à une transformation dans le système cristallin de l'oxyde de calcium, probablement un passage du système cubique au système tétragonal.

4. Ces transformations sont probablement les causes de la réactivité chimique accrue au-delà de 500° et des modifications dans la conductibilité électrique.

---

[13] E. Brandenberger et W. Epprecht, «Röntgenographische Chemie», Birkhäuser Verlag, Basel-Stuttgart, 1960, p. 160 et suiv.

[14] J. A. Hedvall: «Reaktionsfähigkeit fester Stoffe», J. A. Barth, Leipzig, 1938, p. 68.

5. D'après toutes les apparences, l'oxyde de calcium présente le phénomène de transformation polymorphe réversible.

Remerciements

On apporte, ici aussi, les remerciements de l'auteur pour les collectifs de l'Institut de Chimie générale et inorganique « I. S. Kurnakov » de Moscou où a été exécutée une partie des mesures.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 239–242 (1966)

THE ACTION OF 60% NITRIC ACID ON SOME PHENOTHIAZINES

CORNEL BODEA, VALER FĂRCĂŞAN and TEODORA PANEA

Institute of Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania, Cluj

Received June, 17, 1965

The results acquired on treating some phenothiazines with 60% nitric acid are presented, and the capacity of nitric acid to oxidize a phenothiazine to the corresponding sulphone is demonstrated.

By acting upon phenothiazines, the nitric acid induces nitrations involving the 1, 3, 7 and 9 positions with higher electronic density, and oxidations concerning, above all, the sulphur atom. [1] In what manner the presence of substituents or the nitric acid concentration direct the reaction was until now relatively little investigated.

This work presents the results acquired on treating some phenothiazines with 60% nitric acid ($d = 1.375$), summarized in the table.

As it follows from the behaviour of 3,7-dichloro-phenothiazine (I), 2,7-dichloro-phenothiazine (II) and 1-nitro-3,7-dichloro-phenothiazine-5-oxide (III) when one or several of the 1, 3, 7 or 9 positions are free, nitration associated with oxidation to sulphoxide occurs. When the starting material is a sulphoxide, only nitration takes place.

In the event that chlorine occupies the four positions of high electron density — such as in substance IV — the oxidation to sulphone (1, 3, 7, 9-tetrachloro-phenothiazine-5,5-dioxide (XI)) occurs with good yields, as if starting from the corresponding sulphoxide.

The octachloro-phenothiazine (VI) gives under the same conditions only the 5-oxide.

It follows from the above presented facts, that the oxidation to sulphone is restricted by the presence in the two benzenoid rings of negative

---

[1] G. P. Massie, *Chem. Rev.*, **54**, 797 (1954).

Table

The substances obtained by reac

Starting substance	Product obtained	Yield %	Solvent used for recrystallization
3, 7-Dichloro-phenothiazine (I)	1, 9-Dinitro-3, 7-dichloro-phenothiazine-5-oxide (IX)[2]	43 after recrystallization	Dimethylformamide then glacial acetic acid
2, 7-Dichloro-phenothiazine (II)	2,7-Dichloro-3, 9-dinitro-phenothiazine-5-oxide (X)[3]	80	Glacial acetic acid
1-Nitro-3, 7-dichloro-phenothiazine-5-oxide (III)	1, 9-Dinitro-3, 7-dichloro-phenothiazine-5-oxide (IX)	74	Dimethylformamide then glacial acetic acid
1, 3, 7, 9-Tetrachloro-phenothiazine (IV)	1, 3, 7, 9-Tetrachloro-phenothiazine-5, 5-dioxide (XI)[4]	82	Glacial acetic acid
1, 3, 7, 9-Tetrachloro-phenothiazine-5-oxide (V)	1, 3, 7, 9-Tetrachloro-phenothiazine-5, 5-dioxide (XI)		Glacial acetic acid
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-Octachloro-phenothiazine (VI)	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-Octachloro-phenothiazine-5-oxide (XII)[5]	72	Xylene
Phenothiazine-5, 5-dioxide (VII)	3, 7-Dinitro-phenothiazine 5, 5-dioxide (XIII)[6]		Nitro-benzene
3, 7-Dichloro-phenothiazine-5, 5-dioxide (VIII)	1, 9-Dinitro-3, 7-dichloro-phenothiazine-5, 5-dioxide (XIV)[2]	80	

*) Melting points are uncorrected. IR spectra were obtained with a double-beam Carl-Zeiss Jena UR-10 spectrophotometer, in KBr pellets. For substances IX the complete elementary analysis was listed, on acount of the lower melting point as compared to that given in previous papers[2].

---

[2] C. Bodea and M. Răileanu, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **9**, 159 (1958).

1

ting with 60% nitric acid *)

Melting point	Analysis		IR spectra
	Calculated %	Found %	
290–291°	C 38.50 H 1.35 N 11.23 Cl 18.98	C 38.99 H 1.50 N 10.94 Cl 18.96	νSO 1060 cm^{-1}
243–244°	N 11.23	N 11.26	νSO 1040 cm^{-1}
290–291°			νSO 1060 cm^{-1}
245–246°	Cl 38.45	Cl 38.62	νSO$_2$1157 cm^{-1} and 1315 cm^{-1}
245–246°			νSO 1157 cm^{-1} and 1315 cm^{-1}
300–301°	Cl 57.79	Cl 57.28	νSO 1050 cm^{-1}
377–378°			
247–248°			

---

[3] C. Bodea and Gh. Rusu, forthcoming work.
[4] C. Bodea and M. Răileanu *Liebigs Ann. Chem.*, **614**, 171 (1958).
[5] C. Bodea, M. Terdic and I. Silberg, *Liebigs Ann. Chem.*, **673**, 113 (1964).
[6] C. Bodea and M. Răileanu, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **8**, 303 (1957).

substituents, which engage the electronic system of the sulphur atom, involved in the oxidation process. Thus the nitro group with σ_m + 0.710[7] — without taking into consideration interactions which may increase this value — hinders the oxidation to sulphone (see substances I, II and III). The lower σ_m value of chlorine (+0.373[7]) allows to obtain 1, 3, 7 9-tetrachloro-phenothiazine-5,5-dioxide (XI). The accumulation of halogen atoms (substance VI) results in the increase of electron-attracting effect, and thus the oxidation is stopped to the first degree — the sulphoxide.

By reacting phenothiazine-5,5-dioxide (VII) and 3,7-dichloro-phenothiazine-5,5-dioxide (VIII) with 60% nitric acid, 3,7-dinitro-phenothiazine-5,5-dioxide (XIII) and 1,9-dinitro-3,7-dichloro-phenothiazine-5,5-dioxide (XIV) respectively are obtained, proving that under the given conditions, the sulphones can be nitrated. Taking into account this fact and the establishment that the nitro group hinders the oxidation of sulphoxides to sulphones, proved by the behaviour of substances I, II and III, we may conclude that the nitration reaction rate is greater than that of oxidation to 5,5-dioxide. Only in this way it can be explained why the dichloro-phenothiazines I and II provide the nitro-sulphoxides IX and X and not the corresponding sulphones.

The results obtained demonstrate for the first time the capacity of the nitric acid to oxidize a phenothiazine to sulphone. Indeed, in the first mention about the obtaining of some sulphones in the phenothiazines series under the action of nitric acid, made in the case of methylene blue,[8] this is incompletely proved. The mention made by us in an earlier work,[9] referred to an electrophylic substitution reaction of bromine, where Br^+ resulted and was considered as responsible for the oxidation to sulphone. The behaviour of phenothiazines against 60% nitric acid, above reported, suggests for this reaction another mechanism, where, in the first stage, oxidation to sulphone occurs, followed by the substitution of bromine atoms. The researches in progress try to prove this assumption.

EXPERIMENTAL PART

General procedure of work

One g starting substance was added in small portions under stirring to 15 ml ice-cooled 60% nitric acid (d = 1.375). It was allowed to stay 24 hours at room temperature. In some cases the reaction product precipitates, in other cases it remaines in solution and can be recovered, by pouring into water. After filtering the product was dried and recrystallized from the suitable solvent.

The results obtained are listed in the table 1.

---

[7] H. VAN BEKKUM, P. E. VERKADE and B. M. WEPSTER *Rec. Trav. chim.*, **78**, 815 (1959).

[8] T. URBAŃSKI, K. SZYC LEWANSKA and P. KALINOWSKI. *Bull. Acad. polon Sci. Sér. Sci. chim.*, **7**, 147 (1959).

[9] C. BODEA, V. FĂRCĂŞAN and I. OPREAN, *Zhur obshchei Khim.*, **34**, 2369 (1964).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 243–250 (1966)

ACRIDINE-N-OXIDES. II

MARIA IONESCU, ILEANA GOIA and HORST MANTSCH

Institute of Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania, Cluj

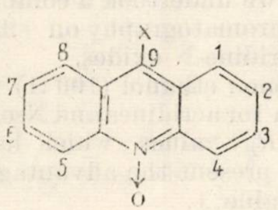
Received July 5, 1965

Different 9-substituted acridine-N-oxides have been obtained through oxidation of the corresponding acridines with perbenzoic acid. A comparative study of the R_M values (thin-layer chromatography) and the infrared spectra on these acridines and acridine-N-oxides was performed in order to investigate the interaction of the substituent with the polar N → O group.

1. PREPARATION OF COMPOUNDS

In a previous report of this series,[1] which dealt with the infrared spectra of the tautomeric 9-hydroxyacridine-N-oxide and its methoxy derivatives, some 9-substituted acridine-N-oxides have also been investigated.

The purpose of the present work is to obtain a series of acridine-N-oxides, with the formula I where *X* are different functional groups.



I

$X = H, CH_3, Cl, Br, J, OCH_3, SCH_3, CHO, CN.$

These acridine-N-oxides are quite stable in solid state, but they are mostly unstable in solution and undergo readily photochemical transformations. On the other hand this series is suitable to investigate the nature of the polar N → O group in the environment of the acridine molecule and the degree of interaction with the substituents.

---

[1] M. Ionescu, H. Mantsch and I. Goia, *Chem. Ber.*, **96**, 1726 (1963).

Most acridine-N-oxides have been prepared by oxidation of the corresponding acridines with perbenzoic acid, as hydrogen peroxide in acetic acid was unsuccessful; the substituent, however, must be stable towards this oxidant. The oxidation may be performed in chloroform or benzene with a slight excess of perbenzoic acid (1.3 moles to 1 mole unoxidized base). A small number of acridine-N-oxides has been obtained by a replacement-reaction of another substituent (bromine by iodine), or by oxidation of the substituent (methyl to aldehyde).

These acridine-N-oxides, coloured yellow to red, have higher melting points, are less soluble in non-polar solvents, and show a still higher irritating action on the skin and mucous membrane, than the corresponding acridines.

The pure compounds, necessary for physical measurements, after the usual recrystallizations have been checked by thin-layer chromatography, and if necessary further purified by chromatography on alumina or silica gel.

2. THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY

The technique of thin-layer adsorption chromatography is not only of practical importance in the choice of optimum conditions for separations, but it can also provide information concerning molecular interactions.

As commonly practised, this technique gives quite variable results and many users still hesitate to quote reproducible R_F values, as they do for paper chromatography. However, the factors affecting the reproductibility of R_F values have been recently reinvestigated and a procedure was developed for obtaining reproducible R_F values and even "absolute" R_F values. [2]

In our investigations we undertook a comparative study on the behaviour in the thin-layer chromatography on silica gel G for the above prepared acridines and acridine-N-oxides.

The mixture of benzene : ethanol (100 :1) was found to be the most appropriate developer, both for acridines and N-oxides. We have determined now the characteristic R_F values which have been converted into R_M values, as the last ones present the advantage of being additive. These data are summarized in table 1.

In all cases the N-oxides are more strongly adsorbed and show higher R_M values than the corresponding acridines. It is noteworthy that in the halogen series the R_M values decrease in the order Cl > Br > J.

Some authors have derived a linear relation between the R_M values and the number of structural elements of a molecule. [3] However, G. Pataki, [4] who recently undertook a comparison of the R_M values for some

---

[2] M. S. J. Dallas, *J. Chromatog.*, **17**, 267 (1965).

[3] E. Stahl "Dünnschicht-Chromatographie", Springer, Berlin, 1962 p. 103.

[4] G. Pataki, *J. Chromatog.*, **17**, 327 (1965) (see also references cited therein).

Table 1

Comparison of the R_F*) and R_M) values for 9-substituted acridines and acridine-N-oxides**

X	ACRIDINE		ACRIDINE-N-OXIDE		ΔR_M	σ_{para}
	$R_F.100$	$R_M.100$	$R_F.100$	$R_M.100$		
OCH_3	70.0	−36.8	10.0	95.4	132.2	−0.26
CH_3	61.5	−20.3	11.0	90.8	111.1	−0.17
H	72.0	−41.0	20.0	60.2	101.2	0.00
SCH_3	81.1	−63.3	30.0	36.8	100.1	0.00
Cl	78.0	−55.0	27.5	43.2	98.2	+0.227
Br	81.0	−63.0	32.0	32.7	95.7	+0.232
J	84.0	−72.0	38.0	21.3	93.3	+0.27
CHO	78.4	−56.0	66.6	−30.0	26.0	+0.21
CN	80.8	−62.4	75.0	−47.7	14.7	+0.62

* R_F values represent the arithmetical mean of three runs.

** $R_M = \log\left(\frac{1}{R_F} - 1\right)$.

organic compounds, differing only by specific groups, showed that the contribution of one group to the R_M value of the molecule is dependent on the other groups in the molecule.

It is noteworthy that the R_M values for the acridine-N-oxides cannot be obtained by adding a constant value to the R_M values of the corresponding acridines, thus proving an interaction of the substituent with the N-oxide group concerning their adsorbability on silica gel G.

The ΔR_M values, obtained by subtracting the R_M values for acridines from those of the identically substituted acridine-N-oxides, decrease in the order the compounds are arranged in table 1.

Now it is interesting to note that there is a proportionality between these ΔR values and the Hammett σ-values, showing that the greater the interaction of the substituent in *para* with the N-oxide group, the smaller the difference between the R_M values and the more difficult the chromatographic separation of acridines : acridine-N-oxides.

3. INFRARED SPECTRA

A. *The N-oxide group.* Although heterocyclic N-oxides as pyridine- and quinoline-N-oxides have been extensively investigated, [5,6,7] there are only few data on acridine-N-oxides [1,8,9] and nearly no data on the low frequency spectra of heterocyclic N-oxides.

---

[5] A. R. Katritzky and J. N. Gardner, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2192 ; A. R. Katritzky and. R. A. Hands, J. *Chem. Soc.*, **1958**, 2195 ; A. R. Katritzky, J. A. Beard and N. A. Coats, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3680.

[6] G. Costa, P. Blasina and G. Sartori, *Z. phys. Chem.* neue Folge, **7**, 123 (1956).

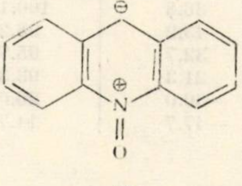
[7] H. Shindo *Chem. and Pharma. Bull.* (Japan), **4**, 460 (1956) ; **6**, 117 (1958) ; **7**, 791 (1959) ; **8**, 845 (1960).

[8] E. J. Moriconi and F. A. Spano, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 38 (1964).

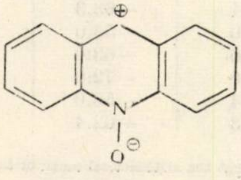
[9] M. Szafran, *Bull. Acad. polon. Sci., Sér. Sci. chim.*, **12**, 289 (1964).

In order to establish the spectral characteristics of the heterocyclic N-oxide group, we have investigated the infrared spectra of the synthesized acridine-N-oxides in comparison with the idendically substituted acridines.

These compounds present a special interest, because in the resonance system of the acridine-N-oxide molecules, the contribution of mesomeric structure **II** is expected to be great, as well as that of ionic structure **III**.



II



III

The N-oxide can act either as an electron donor (like structure **II**) or as an electron acceptor (like structure **III**). This group may be polarised in both directions depending on the nature of strongly interacting substituents, as are those at position nine, giving rise to a great change in the bond order of the N → O links.

Table 2

Characteristic N^+-O^- group frequencies for 9-substituted acridine-N-oxides

X	A $\nu_{N^+-O^-}$ cm^{-1}	B ν_{CNO} cm^{-1}	C $\delta_{N^+-O^-}$ cm^{-1}
OCH_3	1365	1076	606
CH_3	1367	1100	615
H	1333	1099	613
SCH_3	1330	1104	627
Cl	1333	1106	620
Br	1326	1105	620
J	1321	1100	618
CHO	1283	1116	627
CN	1305	1123	638

All the examined acridine-N-oxides showed three groups of absorptions. The first group to which frequencies in the 1283—1367 cm^{-1} region belong (listed in table 2 as A-bands) could be clearly identified as bands originating mostly in the contribution of the N → O stretching vibrations.

The N → O stretching frequency has often a satellite band or an inflexion around the main peak and in some cases the intensities of these bands seem to be reversed, following a change in the state of measurements from solution to solid state, but the intensities do not change to any appreciable extent by further dilution in carbon tetrachloride, indicating that these bands are not caused by intermolecular interactions.

The N → O stretching frequencies in dilute carbon tetrachloride are not differing much from those in solid state.

As these frequencies should be determined mainly by the bond order of the N → O group, which in turn depend on the degree of contribution of the resonance structures **II** and **III**, it is expected that the N → O frequency should be affected by the electronic effect of the substituent ; indeed there is a nearly linear relationship of this frequency to Hammett's *para* substituent constant, which represents a measure of the resulting effect of both inductive and mesomeric effects of the substituents.

However, for some acridine-N-oxides it must be assumed that a vibrational interaction between the N → O stretching vibration and some other vibrational modes is present, causing a deviation from this linearity. Such a perturbation of the N → O frequency was noted also by Shindo [9] for some substituted quinoline-N-oxides.

The second group of absorptions for acridine-N-oxides (listed as B-bands), refers to a band at 1075–1125 cm^{-1}; we have already noticed it in an earlier paper, but it is still difficult to make a clear assumption about the origin of this band. By a certain analogy, pointed out by Lüttke,[10] for the heterocyclic N → O group and the nitroso group in dimers, this band at about 1 100 cm^{-1} may be regarded as a coupled CNO-stretching mode, or at least having a considerable CN-stretching character.

By other however less likely alternatives, this band may be regarded merely as a vibration arising from a skeletal frequency of the acridine-N-oxide nucleus, or belonging to an activated CH deformation frequency.

It must be noted here that also for some other heterocyclic-N-oxides, besides the N → O stretching band, a second medium-strong band was found at about 200–300 cm^{-1} lower frequencies. [5,11,12]

The third characteristic absorption of acridine-N-oxides (C-band) is localized in the low frequency region. It is a fairly strong band at about 620 cm^{-1} and may be best considered as a N → O bending vibration. The region below 700 cm^{-1} has received a special attention in the last time and band assignments for some functional groups, as are for instance carbonyl-containing compounds, have been reported in the late literature. [13]

---

[10] W. Lüttke, *Z. Elektrochem.*, **61**, 976 (1957).

[11] R. H. Wiley and S. C. Slaymaker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 2233 (1957).

[12] G. R. Clemo and A. F. Daglish, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1481.

[13] J. E. Katon and F. F. Bentley, *Spectrochim. Acta*, **19**, 639 (1963).

B. *Nucleus Vibrations.* The characteristic nucleus vibrations both for acridines and acridine-N-oxides are shown in table 3.

Table 3

Characteristic nucleus vibrations for 9-substituted acridines and acridine-N-oxides*

	γ4CH CH out-of-plane cm^{-1}	$\nu_{C=C}$ Heterocyclic ring group frequencies cm^{-1}								Skeletal vibration cm^{-1}
Acr	737	1619	1607	1559	1516	1482	1464	1442	1402	998
AcrO	739	1611	1604	1566	1534	1476	1451	1439	1404	1006
9Cl-Acr	758	1630	1611	1549	1519	1484	1464	1437	1395	1011
9Cl-AcrO	756	1621	1608	1567	1535	1475	1449	1431	1404	1017
9Br-Acr	746	1629	1611	1546	1522	1475	1464	1436	1391	1011
9Br-AcrO	752	1621	1604	1565	1533	1472	1448	1432	1401	1017
9J-Acr	747	1626	1607	1543	1522	1476	1463	1435	1386	1013
9J-AcrO	752	1615	1603	1549	1539	1470	1446	1433	1398	1020
9CN-Acr	756	1631	1612	1556	1521	1484	1464	1440	1413	1006
9CN-AcrO	760	1626	1607	1577	1542	1480	1454	1435	1408	1016
$9CH_3$-Acr	755	1628	1611	1562	1524	1490	1462	1435	1415	998
$9CH_3$-AcrO	749	1622	1605	1575	1542	1486	1452	1434	1417	1006
$9CH_3S$-Acr	759	1630	1611	1544	1521	1474	1462	1432	1398	1013
$9CH_3S$-AcrO	761	1618	1604	1564	1534	1470	1446	1426	1402	1017
$9CH_3O$-Acr	760	1619	1609	1562	1519	1484	1464	1439	1405	1013
$9CH_3O$-AcrO	769	1616	1605	1572	1534	1474	1455	1432	1410	1017
9CHO-Acr	747	1629	1611	1549	1523	1489	1462	1437	1412	1014
9CHO-AcrO	756	1624	1607	1571	1532	1483	1453	1433	1402	1022

*) Throughout this paper 9Acr = 9 substituted acridine and 9AcrO = 9 substituted acridine-N-oxide.

The CH out-of-plane deformation frequencies which characterize the two *ortho*-condensed benzene rings occur at 737—769 cm^{-1} and appear usually at slightly higher frequencies for the corresponding N-oxides. However this band is often split into a number of two or three components, from which the most intense is always selected in table 3.

The skeletal vibration at about 1010 cm^{-1} is also shifted towards higher frequencies for the corresponding N-oxides and increases in intensity.

The heterocyclic ring group frequencies gave rise to a number of eight bands between 1395—1631 cm^{-1}. These bands show also different modifications concerning their position or intensity, namely those at 1621 ± 10 cm^{-1}, 1607 ± 4 cm^{-1} and the bands at 1480 ± 10 cm^{-1}, 1455 ± 9 cm^{-1} and 1434 ± 8 cm^{-1} are to be found at lower frequencies for the N → oxides, whereas the bands at 1550 ± 17 cm^{-1} and 1529 ± 13 cm^{-1} are largely shifted to higher frequencies for the corresponding N-oxides. The most lower band at 1406 ± 11 cm^{-1} shows also a positive frequency shift and decreases very much in intensity for the N-oxides.

C. *Substituent Vibrations.* For a number of compounds we have been able to distinguish also characteristic substituent-vibrations, which show also an interaction with the N-oxide group.

The increasing electron donor power of the N-oxide group causes the CN and CO stretching frequency to become lower and the intensity to become greater as compared to the corresponding acridines (see table 4a).

Table 4

Substituent Vibrations

a			b		
	CN and CO stretching cm $^{-1}$	Δν cm $^{-1}$		CH_3-X sym. scissors cm $^{-1}$	Δν cm $^{-1}$
9CN-Acr	2223	−10	$9CH_3$-C(Acr)	1381	
9CN-AcrO	2213		$9CH_3$-C(AcrO)	1386	+ 5
9CHO-Acr	1693	−14	$9CH_3S$-Acr	1307	
9CHO-AcrO	1679		$9CH_3S$-AcrO	1317	+10

It is noteworthy that even the symmetric scissor vibration of the methyl groups, which is quite sensitive to the atom adjacent to the CH_3 group, is influenced by the N-oxide group and shows a small but clear-cut positive frequency shift (table 4b).

4. EXPERIMENTAL

A. *Synthetic*

The melting points are uncorrected. The microanalytical determinations were carried out in the microanalytical laboratory of the institute.

Acridines

Acridine: commercial (Biddle Sawyer, London) recryst. m.p. 111°. *9-Methylacridine*: from diphenylamine with acetic acid and zinc chloride by a Bernthsen reaction, [14] purification according to Königs method [15] m.p. 117°. *9-Chloroacridine*: cyclisation of phenylanthranilic acid with $POCl_3$ [16] m.p. 121°. *9-Bromoacridine*: by treating acridan-9-thione with bromine and red phosphorus,[17] m.p. 116°. *9-Iodoacridine*: from 9-bromoacridine and sodium iodide[17] m.p. 169°. *9-Cyanoacridine*: obtained through the addition reaction of potassium cyanide to acridine, followed by air oxidation [18] m.p. 181°. *9-Methoxyacridine*: from 9-chloroacridine and sodium methoxide [19] m.p. 65° (anhydrous). *9-Methylmercaptoacridine*: obtained by alkylating acridan-9-thione with methyliodide [20] m.p. 113°. *Acridine-9-aldehyde*: from 9-methylacridine and 4-nitrosodium-methylaniline, followed by hydrolysis of the resulted nitrone [21] m.p. 149°.

---

[14] A. Bernthsen *Liebigs, Ann. Chem.*, **224**, 35 (1884).

[15] W. Königs *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **32**, 3607 (1899).

[16] A. Albert and B. Ritchie, in "Organic Synthesis", **22**, 5 (1942).

[17] A. Edinger and W. Arnold, *J. prakt. Chem.*, **64**, 471 (1901).

[18] K. Lehmstedt and F. Dostal, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **72**, 804 (1939).

[19] K. Lehmstedt, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **68**, 1455 (1935).

[20] A. Edinger and J. Ritsema, *J. prakt. Chem.*, **68**, 72 (1903).

[21] A. Kaufman and L. G. Vallete, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **45**, 1736 (1912).

Acridine-N-oxides

(i) *General method for the preparation of N-oxides. 9-Chloroacridine-N-oxide*: 10.6 g 9-chloroacridine in chloroform were treated with the calculated excess of perbenzoic acid (PBA) in chloroform. After 3 hours at room temperature the PBA excess was removed by extractions with aqueous 2N-sodium hydroxide, washed with H_2O and dried over Na_2SO_4; the solid left by removal of the chloroform was triturated with small amounts of acetone to extract the dark by-products, and recrystallized from dioxane.* R=9.5 g (purified) m.p. 209° (lit. [22]. 209°). *9-Bromoacridine-N-oxide*: m.p. 174° (lit. [23] 174°). *9-Iodoacridine-N-oxide*: 0.1 g 9-iodoacridine treated with PBA in chloroform was worked up after the above method. R = 0.09 g, m.p. 145° (acetone). Found: C, 48.66; H, 3.06; Calcd.: for $C_{13}H_8JNO$ C, 48.61; H, 2.81. *9-Cyanoacridine-N-oxide*: prepared in the same mode from 1 g 9-cyanoacridine. R = 0.85 g, m.p. 204° (dioxane). Found: C, 76.23; H, 3.92; Calcd.: for $C_{14}H_8N_2O$ C, 76.35, H, 3.67. *9-Methylacridine-N-oxide*: m.p. 165° (lit. [24] 169°).

ii) *Particular Methods. Acridine-N-oxide* (m.p. 169°) and *9-methoxyacridine—N-oxide* (m.p. 158°) were prepared from acridine resp. 9-methoxyacridine and PBA in benzene. [25] *Acridine-9-aldehyde-N-oxide*: was obtained from 9-methylacridine-N-oxide *via* nitrone, m.p. 261° (decomp.) (lit. [24] 250°). *9-Mercaptomethylacridine-N-oxide* ** m.p. 168°.

B. *Thin layer-chromatography* (with technical assistance of Mr. H Gross).

We used 24 hours air-dried glass plates (6.5 × 20 cm^2) prepared from silica gel G; the coating had a thickness of 300 μ. The spotted plates were air-dried and developed at room temperature in benzene-ethanol (100 :1) by the ascending technique until the solvent was 10 cm above the spots (~20 min.). The spots were coloured and needed no other detection. The 9-substituted acridine N-oxides and the corresponding acridines were measured always on the same plate.

C. *Infrared absorption spectra* (with technical assistance of Mrs. E. Hamburg and Mr. V. Voivod).

The spectra were measured on a double-beam Zeiss UR-10 spectrophotometer on potassium bromide pellets, and the frequencies calibrated with a polystyrene film.

---

* The N-oxides were solved in dioxane or acetone, shaked with charcoal, filtered on asbestos wool and precipitated with ice. This way of rapid purification was necessary, because of the instability of the N-oxides in solution.

** This compound was prepared from 9-mercaptoacridine-N-oxide; these results will be reported elsewhere.

[22] I. Tănăsescu and E. Ramonţianu, *Bull. Soc. chim. France*, **1936**, 2009.

[23] R. M. Acheson, B. Adcock, G. M. Glover and L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3367.

[24] I. M. Mishina and L. S. Efros, *Zhur. obshchei Khim.*, **32**. 2217 (1962).

[25] A. Kleigl and A. Brösamle, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **69**, 197 (1936).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 251–261 (1966)

SYNTHÈSES DE NOUVEAUX ESTERS CARBAMIQUES À ACTION ANTITUMORALE

AL. MAVRODIN, CĂTĂLINA DEMETRESCO et C. CHIRIȚĂ

Laboratoire de Chimie organique de la Faculté de Pharmacie de Bucarest

Reçu le 27 Mai 1965

On présente la synthèse de 12 composés nouveaux, esters carbamiques de la classe de la *p*-bromo- respectivement *p*-chloro-diphénylsulfone, par l'application de la réaction de dégradation de Curtius sur les azides des acides carboxyliques correspondants, en présence d'alcools judicieusement choisis pour stimuler l'action antitumorale. L'idée fondamentale des recherches entreprises est d'établir une corrélation entre l'état d'inhibition du système nerveux cortical et l'effet antimitotique des nouveaux composés synthétisés. Par analyse spectroscopique en infrarouge on vérifie la structure chimique des produits et on présente l'action antitumorale « in vivo » de certains composés étudiés dans le traitement du cancer expérimental.

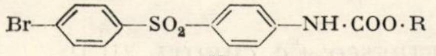
Les recherches qui forment l'objet du présent travail ont été conduites d'après l'hypothèse, récemment admise par Șt. S. Nicolau et N. Cajal [1], selon laquelle entre la réponse de l'organisme au greffage d'une tumeur maligne et l'état d'inhibition de l'écorce cérébrale il existerait une étroite liaison. Par des expériences effectuées sur le rat, les auteurs constatent que chez les animaux auxquels on avait provoqué une excitation du système nerveux cortical par benzédrine ou pervitine, le greffage des tumeurs malignes est de 100 pour cent, tandis que chez les animaux à inhibition corticale provoquée par uréthane ou médinal, le greffage des tumeurs est seulement de 10 à 12 pour cent. Chez les animaux témoins normaux, à système nerveux non influencé, la réponse à la tumorisation par greffe est de 50 à 60 pour cent.

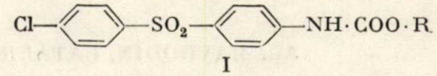
A partir de ces considérations, nous avons supposé que l'on pourrait réaliser par synthèse, de nouvelles structures moléculaires, à constitution choisie de manière qu'elle favorise l'action d'inhibition de l'écorce cérébrale, présentant de par ce fait une action antitumorale considérable.

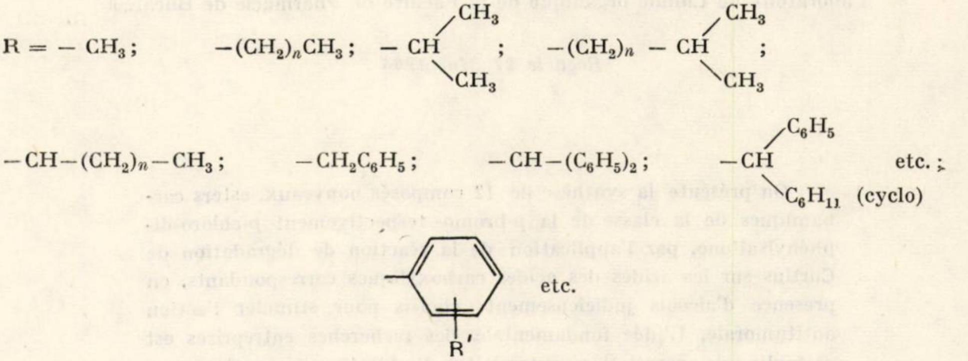
---

[1] St. Nicolau et N. Cajal « Elemente de Inframicrobiologie specială ». 2e éd., Ed. Medicală, Bucarest, 1962 p. 674.

De nombreuses recherches récentes de la littérature [2–5] indiquent chez les esters carbamiques et leurs dérivés une action sédative et hypnotique. Dans de recherches antérieures [6–9] nous avons obtenu par synthèse, de nouvelles classes d'esters carbamiques, des dérivés O-alcoylés, O-alcoyl-arylés ou O-arylés de la diphénylsulfone :


II


I


$$R = -CH_3;\quad -(CH_2)_nCH_3;\quad -CH(CH_3)_2;\quad -(CH_2)_n-CH(CH_3)_2;$$
$$-CH-(CH_2)_n-CH_3;\quad -CH_2C_6H_5;\quad -CH-(C_6H_5)_2;\quad -CH(C_6H_5)(C_6H_{11})\ \text{(cyclo)}\ \text{etc.};$$

Quelques-uns de ces produits ont présenté une intense action inhibitrice de la mitose, allant jusqu'à un effet cancérolytique net, de guérison complète des animaux tumorisés par voie expérimentale. [10–13] Dans ces recherches, nous avons réuni dans une molécule unique la fonction ester carbamique, considérée comme déterminante de l'activité anti-

---

[2] E. Morley, *Brit. J. Pharmacol.*, **14**, 284 (1959).

[3] G. Romerio et N. Argentina, *Fiches Médicales*, **19**, 230 (1957).

[4] A. Rider, *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 2115 (1930).

[5] J. A. Aeschlimann et M. Reinert, *J. Pharmacol. and. Exper. Therap.*, **43**, 413, (1931).

[6] Al. Mavrodin, V. Zotta, Cătălina Demetresco, D. Oțeleanu, C. Chiriță, Aurora Morait et Elena Lehene-Chilibon, *Die Pharmazie DDR*, **7**, 448, (1964).

[7] Al. Mavrodin, Cătălina Demetresco et C. Chiriță «Travaux de la Session Scientifique Jubilaire de l'Université de Bucarest » oct. 1964 ; *Rev. Roumaine Chim.*, **10**.1025 (1965).

[8] Cătălina Demetresco, C. Chiriță et Al. Mavrodin «Travaux de la Session Scientifique Jubilaire de l'Université de Bucarest», oct. 1964, *Anal. Univ. București* — Seria Șt. Naturii (1965) (sous presse).

[9] C. Chiriță, Cătălina Demetresco, Irène Predesco et Al. Mavrodin — «Travaux de la Session Scientifique Jubilaire de l'Université de Bucarest », oct., 1964.

[10] Cătălina Demetresco, P. Gheorghiu, Erika Görk, C. Chiriță, Al. Mavrodin et A. Teitel, *Die Pharmazie DDR*, **10**, 634 (1965).

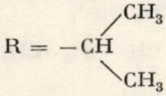
[11] A. Teitel, Cătălina Demetresco, Erika Görk, C. Chiriță, P. Gheorghiu et Al. Mavrodin, *Acta Biol. et Med. Germ.*, **15**, 331 (1965).

[12] A. Teitel, C. Chiriță, Cătălina Demetresco, Erika Görk et Al. Mavrodin, *Thérapie*, Paris, **20**, 1431 (1965).

[13] P. Gheorghiu, Anna-Marie Giuran, Cătălina Demetresco, Al. Mavrodin, C. Chiriță et Gr. Pambuccian, *Studii și Cercetări Fiziologie Norm. și Patol.*, București (1966), (sous presse).

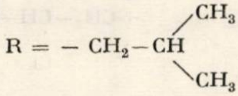
mitotique et divers autres composants lesquels, pris séparément, se sont avérés thérapeutiquement efficaces. Ces composants étaient en général des structures riches en systèmes polyconjugués d'électrons π à vaste domaine de localisation, donc capables d'interférer plus aisément avec les biorécepteurs enzimatiques cellulaires. Nos investigations ont conduit à la conclusion que l'intensité de l'effet antitumoral est très influencée par la nature du radical, lié à l'oxygène carbamique. Une action antitumorale maximum a été constatée chez les produits auxquels à l'oxygène carbamique était greffée une chaîne alcoylique ramifiée, à puissant effet repousseur d'électrons. Ainsi, le produit le plus actif de la série des esters carbamiques O-alcoylés s'est avéré l'ester N-[4-(4′-chlorophényl-sulfonyl)-phényl]-O-isopropyl-carbamique.

Afin de contribuer à l'éclaircissement du mécanisme intime d'action de ces composés, nous nous sommes proposés dans le présent travail de remplacer le composant vinylogue p-chloro-diphénylsulfone, lié à l'ester carbamique, par le composant p-bromo-diphénylsulfone, en vue de préciser le rôle joué par la nature du radical lié à l'atome d'azote carbamique. Nous avons obtenu le composé

II,

$$\mathrm{R} = -\mathrm{CH}\begin{matrix}\diagup \mathrm{CH_3}\\ \diagdown \mathrm{CH_3}\end{matrix}$$

Le fait que l'atome de brome détermine un effet électromère plus prononcé que l'atome de chlore, laisse présumer que le remplacement du chlore par du brome dans le système vinylogue de la diphényl-sulfone pourrait produire une modification importante de la distribution des densités électroniques dans les positions-clé, de réactivité maximum, du sextet aromatique. Il résulte la possibilité d'établir des relations quantitatives entre la structure moléculaire et l'effet thérapeutique obtenu. Pour réaliser les nouvelles structures moléculaires, nous avons tenu compte des constatations générales de la littérature qui présentent (par exemple le cas des analogues du D.D.T.) une baisse de l'activité biologique, proportionnelle à l'accroissement du poids atomique des halogènes de la molécule.

Afin de comparer l'action due à l'O-alcoylation à chaînes courtes, ramifiées, des uréthanes dérivés de la p-Br-diphénylsulfone, par rapport à ceux dérivés de la *p*-Cl-diphénylsulfone, nous avons également synthétisé le composé correspondant, O-isobutyl-alcoylé :

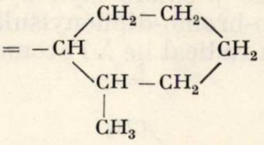
II,

$$\mathrm{R} = -\,\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH}\begin{matrix}\diagup \mathrm{CH_3}\\ \diagdown \mathrm{CH_3}\end{matrix}$$

En vue d'étudier plus à fond l'hypothèse des membres de l'Académie Şt. Nicolau et N. Cajal, nous avons entrepris la synthèse d'une série de nouveaux esters carbamiques, dérivés de la p-Cl- respectivement de la p-Br-diphénylsulfone, contenant des radicaux n-alcoyliques ou cycloalcoyliques, à puissant effet repousseur d'électrons, liés à l'oxygène carbamique. Des données récentes [14, 15] montrent d'ailleurs que la ramification de la chaîne des uréthanes aliphatiques, simples, provoque un considérable effet d'accroissement de la hypnose, comme c'est le cas de l'aponal, de l'hédonal ou de l'aleudrine.

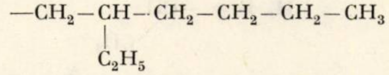
Nous avons donc utilisé comme composant cyclo-alcoylique les radicaux provenant de l'alcool trans-2-méthyl-cyclohéxylique ou du 2-éthyl-(n)-héxanol. Ces radicaux permettent par leur nature constitutive, une comparaison de l'effet biologique par rapport à celui des composés de la même classe, O-alcoylés, à chaînes ramifiées simples. En général d'ailleurs, l'étude des alcools a mis en évidence un accroissement de l'action hypnotique et anesthésique, proportionnel à la ramification de la chaîne, action moindre chez les alcools secondaires que chez les alcools tertiaires et bien plus réduite chez les alcools primaires.

Les produits obtenus correspondent aux formules :

I, II, R =



respectivement

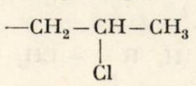


$$-CH_2-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

Par une autre série de recherches, nous avons essayé dans le présent travail à favoriser l'action inhibitrice du système nerveux central par une chloro-alcoylation à l'oxygène carbamique. On sait que la présence du chlore dans la molécule d'un hydrocarbure augmente l'action anesthésique générale de la molécule, qui est bien plus prononcée que celle du hydrocarbure correspondant. L'activité maximum a été constatée chez les composés à 1-2 atomes de carbone et a enregistré une baisse proportionnelle à l'accroissement du poids moléculaire. On a remarqué en outre que les dérivés chlorurés asymétriques sont plus actifs que les dérivés chlorurés symétriques, donc l'action physiologique dépendrait aussi bien du nombre des atomes halogènes que de leur arrangement dans la molécule.

Nous avons obtenu par synthèse de nouveaux composés du type :

I, II R = $-CH_2-CH_2-Cl$ et



$$-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

Dans la partie finale du travail nous avons synthétisé de nouveaux esters carbamiques 0-alcoylés à chaînes non saturées, en nous étayant

---

[14] ECATERINA CIORĂNESCU — « Medicamente de sinteză ». Ed. I, Edit. Tehnică, Bucarest, 1957, p. 38.

[15] *Chem. Zentr.*, **II**, 426 (1934).

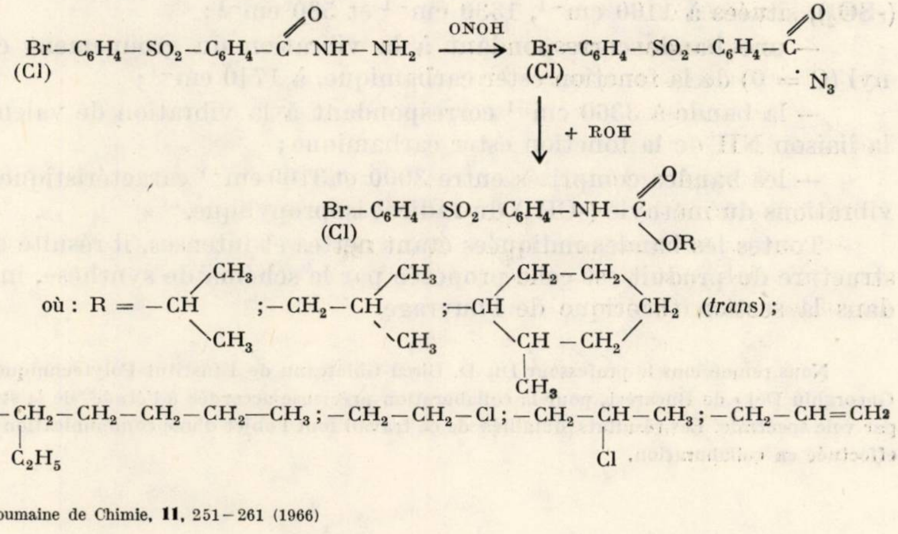
sur les constatations sur l'accroissement de l'action sédative de la classe des alcools non saturés, par rapport aux alcools saturés :

III, $R = -CH_2-CH=CH_2$

Nous avons remarqué en général que l'activité physiologique des hydrocarbures non saturés est beaucoup plus importante que celle des hydrocarbures saturés, fait dû probablement toujours à l'accroissement des densités électroniques dans les molécules des composés non saturés, ce qui provoque des interrelations optima avec les récepteurs enzymatiques cellulaires. Toutes ces prémisses ont été confirmées par le fait que les produits synthétisés de cette manière, étant des substances insolubles dans l'eau mais très solubles dans les lipoïdes, favorisent aussi par cette particularité physique l'effet d'inhibition de l'écorce cérébrale. La majeure partie des recherches entreprises jusqu'à cette heure sur les relations existant entre les propriétés physiques, respectivement chimiques et l'action anesthésique des composés synthétisés, ont conduit à la constatation que les substances à action anesthésique sont pour la plupart celles ayant une particulière affinité pour les lipides et par conséquent pour les surfaces cellulaires.

Selon H. Meyer et Overton, le coefficient de partage huile-eau d'un produit détermine son action anesthésique, vu que les substances solubles dans les lipoïdes peuvent agir plus intensément sur le protoplasme vivant des cellules nerveuses, plus riches en lipoïdes.

En nous étayant sur toutes ces prémisses, nous avons entrepris dans le présent travail la synthèse de 12 nouveaux esters carbamiques, dérivés de la p-Br-respectivement de la p-Cl-diphénylsulfone, à partir de l'hydrazide de l'acide 4-Br-diphénylsulfone-4'-carboxylique, respectivement 4-Cl-diphénylsulfone-4'-carboxylique, par une réaction de dégradation Curtius, en milieu de divers composés hydroxylés, judicieusement choisis en vue d'atteindre le but pharmacodynamique poursuivi. Le schéma de la réaction utilisée dans ces synthèses a été le suivant :



$$\underset{(Cl)}{Br}-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-C(=O)-NH-NH_2 \xrightarrow{ONOH} \underset{(Cl)}{Br}-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-C(=O)N_3$$

$$\xrightarrow{+\ ROH} \underset{(Cl)}{Br}-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NH-C(=O)OR$$

où : $R = -CH(CH_3)_2$; $-CH_2-CH(CH_3)_2$; cyclohexyle-4-méthyle (*trans*) ;

$-CH_2-\underset{C_2H_5}{CH}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$; $-CH_2-CH_2-Cl$; $-CH_2-\underset{Cl}{CH}-CH_3$; $-CH_2-CH=CH_2$

La constitution des produits a été établie par analyse chimique et par leurs spectres d'absorption en infrarouge.

DONNÉES SUR LA STRUCTURE, BASÉES SUR L'ANALYSE DES SPECTRES DE VIBRATION MOLÉCULAIRE EN INFRAROUGE

On a établi la constitution chimique des produits par une étude spectroscopique en infrarouge, dans l'intervalle compris entre 400 et 4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre automatique de type UR_{10}.

Les données spectroscopiques ont été en concordance avec les données relatives à la structure, fournies par les méthodes chimiques d'analyse.

Pour exemplifier, nous avons choisi le spectre du produit N° 1 (fig. 1), auquel on a pu faire des attributions précises pour les bandes principales suivantes correspondant aux vibrations des groupements actifs en infrarouge :

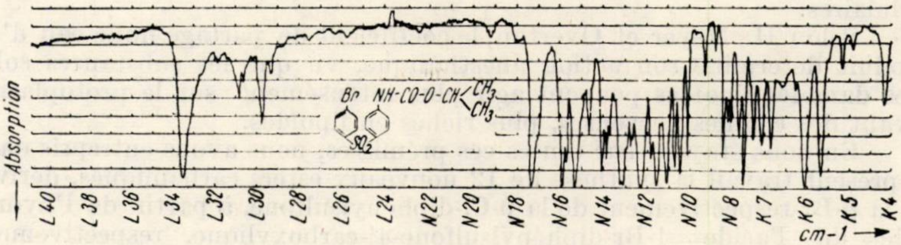


Fig. 1

— trois bandes, correspondant aux vibrations du groupement sulfone ($-SO_2$), situées à 1160 cm^{-1}, 1330 cm^{-1} et 530 cm^{-1};

— une bande correspondant à la vibration du groupement carbonyl ($C = 0$) de la fonction ester carbamique, à 1740 cm^{-1};

— la bande à 3360 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence de la liaison NH de la fonction ester carbamique;

— les bandes comprises entre 3000 et 3100 cm^{-1} caractéristiques aux vibrations du méthyle ($-CH_3$) du radical isopropylique.

Toutes les bandes indiquées étant nettes et intenses, il résulte que la structure du produit est celle proposée par le schéma de synthèse, indiqué dans la section théorique de l'ouvrage.

Nous remercions le professeur Dr. D. Bîrcă-Gălăţeanu de l'Institut Polytechnique « Gh. Gheorghiu Dej » de Bucarest, pour la collaboration précieuse accordée à l'étude de la structure par voie spectrale. Les résultats détaillés de ce travail font l'objet d'une communication à part, effectuée en collaboration.

DONNÉES SUR L'ACTION CYTOSTATIQUE «IN VIVO» DES PRODUITS SYNTHÉTISÉS

On a recherché l'action cytostatique des produits sur des rats Wistar, tumorisés au sarcome expérimental Jensen, et au sarcome Guérin, respectivement au carcino-sarcome Walker 256.

Jusqu'à présent on a étudié seulement les produits N^{os}1 et 8.

Sur ces sarcomes, le produit N°1 a présenté un effet cytostatique net (inhibition I% des tumeurs = 60 à 70 pour cent en doses pratiquement atoxiques.)

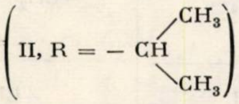
Le produit N°8 s'est avéré inactif sur le sarcome expérimental Jensen, respectivement sur le carcino-sarcome Walker 256 en doses de 10^{-4}M. On poursuit les recherches sur l'effet présenté par des doses accrues (cependant au-dessous de la DL_{50}) de ce produit. L'étude systématique des autres produits de cette classe se trouve également au centre de nos préoccupations, afin d'établir des correlations précises entre la structure et l'effet antitumoral.

Les recherches pharmacologiques ont été effectuées au Laboratoire de Pharmacologie de l'Institut de Médecine de Bucarest, en collaboration avec le professeur A. Teitel et le dr. Erika Görk auxquels nous exprimons nos vifs remerciements.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les azides utilisées comme matières premières dans les synthèses ont été préparée par la méthode indiquée dans une communication antérieure[16] améliorée par nous. Le alcools utilisés ont été importés et ils ont été anhydrisés et purifiés par distillation au momen de la synthèse.

1. *L'ester N-[4-(4'-bromophényl-sulfonyl)-phényl]-O-isopropyl-carbamique*



$$\left(\text{II, R} = -\text{CH}\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right)$$

2 g d'azide de l'acide 4-bromo-4'-diphénylsulfone-carboxylique et 35 ml (excès) d'alcool isopropylique anhydre ont été refluxés pendant 3 h. Après refroidissement et élimination de 2/3 de l'alcool isopropylique on obtient de fins cristaux aciculaires, nacrés, incolores, lesquels, après recristallisation de l'éthanol en présence de noir animal, ont le p.f. 200°. Le produit est très soluble dans le dioxane, l'acétone et le tétrahydrofuranne, soluble dans l'éthanol, le méthanol, l'éthylène-glycol, le propylène-glycol, insoluble dans l'eau, la ligroïne et l'éther de pétrole.

Rendement : 89 p. cent.

$C_{16}H_{16}O_4NSBr$ *calculé* : N% = 3,52

trouvé : N% = 3,67

Le produit N°2 a été synthétisé de manière similaire au produit N°1 et possède les constantes caractéristiques, indiquées dans le tableau synoptique ci-joint.

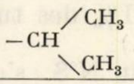
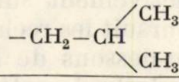
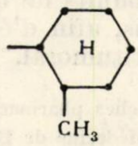
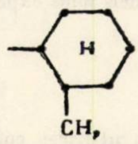
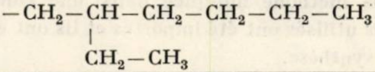
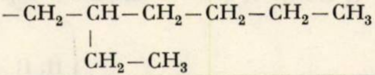
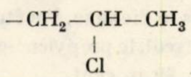
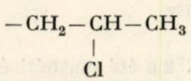
---

[16] Al. Mavrodin, V. Zotta, Manon Vorel-Stoenescu et D. Oțeleanu, *Pharm. Zentralh.*, **95**, 353 (1956).

Tableau

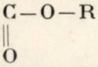
Tableau synoptique sur

$R-NH-$

Nº	R	R′
1.	$Br-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-$	 $-CH(CH_3)_2$
2.	$Br-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-$	 $-CH_2-CH(CH_3)_2$
3.	$Br-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-$	
4.	$Cl-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-$	
5.	$Br-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-$	 $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
6.	$Cl-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-$	 $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
7.	$Br-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-$	$-CH_2-CH_2-Cl$
8.	$Cl-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-$	$-CH_2-CH_2-Cl$
9.	$Br-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-$	 $-CH_2-CH(Cl)-CH_3$
10.	$Cl-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-$	 $-CH_2-CH(Cl)-CH_3$
11.	$Br-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-$	$-CH_2-CH=CH_2$
12.	$Cl-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-$	$-CH_2-CH=CH_2$

1

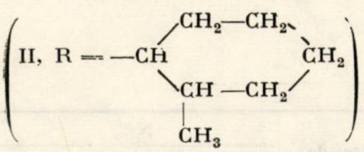
les corps synthétisés



$$\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-O-R'$$

Poids moléculaire	Point de fusion et solvent de cristallisation	Rendement	N% Calculé	N% Trouvé
$C_{16}H_{16}O_4NSBr$ (M = 398,3)	200° (éthanol)	89%	3,52	3,67
$C_{17}H_{18}O_4NSBr$ (M = 412,3)	162° (éthanol)	76%	3,40	3,55
$C_{20}H_{22}O_4NSBr$ (M = 452,4)	198° (éthanol-eau)	90%	3,95	4,07
$C_{20}H_{22}O_4NSCl$ (M = 407,9)	193° (éthanol-eau)	85%	3,43	3,27
$C_{21}H_{26}O_4NSBr$ (468,1)	131°−2° (éthanol-dilué)	90%	2,99	3,24
$C_{21}H_{26}O_4NSCl$ (M = 423,9)	122° (éthanol-dilué)	87%	3,31	3,37
$C_{15}H_{13}O_4NSBrCl$ (M = 418,7)	175° (acide acétique glacial)	65%	3,46	3,56
$C_{15}H_{13}O_4NSCl_2$ (M = 374,2)	130°−132° (éthanol)	58%	3,74	3,81
$C_{16}H_{15}O_4NSBrCl$ (M = 432,7)	163°−5° (acide acétique glacial)	54%	3,24	3,26
$C_{16}H_{15}O_4NSCl_2$ (M = 388,3)	110°−112° (éthanol-eau)	50%	3,61	3,55
$C_{16}H_{14}O_4NSBr$ (M = 396,3)	170°−2° (acide acétique-eau)	72%	3,67	3,81
$C_{16}H_{14}O_4NSCl$ (M = 351,8)	115° (éthanol-eau)	43%	3,98	4,14

3. *L'ester N-[4-(4'-bromophényl-sulfonyl)-phényl]-O-(2''-méthyl)-cyclohéxylène-carbamique*



1 g d'azide de l'acide 4-bromo-4'-diphénylsulfone-carboxylique et 5 ml de 2-méthyl-cyclohéxanol anhydre ont été refluxés pendant 45'. Après filtrage et refroidissement on a obtenu des cristaux aciculaires, nacrés, incolores, à p.f. 198° (éthanol-eau), solubles dans l'éthanol, le méthanol, l'éthylène-glycol, la glycérine, le benzène, le toluène, le xylène, insolubles dans l'eau, l'éther de pétrole, la ligroïne.

Rendement : 90 p. cent.

$C_{20}H_{22}O_4NSBr$	*calculé* : N 3,95 %
	trouvé : N 4,07 %

Les produits N°s 4, 5 et 6 ont été synthétisés de manière similaire, leurs constantes et propriétés étant indiquées dans le tableau synoptique général.

10. *L'ester N-[4-(4'-chlorophényl-sulfonyl)-phényl]-O-(2-chloropropylène)-carbamique* (I, R = $-CH_2-CHCl-CH_3$)

1 g d'azide de l'acide 4-chloro-4'-diphénylsulfone-carboxylique et 1 ml (excès) d'alcool 2-chloro-propylique (2-propylène-chlorohydrine) et 20 ml de chloroforme anhydre ont été refluxés pendant 2 h. Après l'élimination du chloroforme on a obtenu un produit huileux jaunâtre qui a été dissout à chaud en éthanol et filtré. Par précipitation avec de l'eau on obtient des cristaux aciculaires, jaunâtres, à p.f. 110—112° (éthanol-eau). Les cristaux sont solubles dans l'éthanol, le méthanol, l'acétone, le dioxane, l'éthylène-glycol, l'acide acétique et difficilement solubles dans l'eau, l'éther de pétrole, la ligroïne.

Rendement : 50 p. cent.

$C_{16}H_{15}O_4NSCl_2$	*calculé* : N 3,61 %
	trouvé : N 3,55 %

Les produits N°s 7,8 et 9 s'obtiennent par des procédés analogues à ceux utilisés pour le composé N° 10.

12. *L'ester N-[4-(4'-chlorophényl-sulfonyl)-phényl]-O-(2-propényl)-carbamique.* (I, R = $-CH_2-CH=CH_2$)

1 g d'azide de l'acide 4-chloro-4'-diphénylsulfone-carboxylique et 20 ml (excès) d'alcool allylique anhydre ont été refluxés, pendant 3 h. On a éloigné l'excès d'alcool allylique et on a dissout à chaud le précipité dans l'éthanol, après quoi on a filtré et bien refroidi le produit. Par traitement à l'eau on a obtenu de cristaux aciculaires, incolores, à p.f. 115°, solubles dans l'acétone, le dioxane, la diméthylformamide, la pyridine, l'éthanol, le propylène-glycol, insolubles dans l'eau, l'éther de pétrole, la ligroïne.

Rendement : 43 p. cent.

$C_{16}H_{14}O_4NSCl$	*calculé* : N 3,98 %
	trouvé : N 4,14 %

Le composé N° 11 se synthétise de manière similaire.

CONCLUSIONS

Dans le présent travail on a synthétisé 12 nouveaux esters carbamiques, dérivés de la p-bromo-diphénylsulfone, respectivement de la *p*-chloro-diphénylsulfone, en vue de stimuler l'action antitumorale, selon une hypothèse pharmacodynamique qui forme la prémisse fondamentale des recherches entreprises. On poursuit de consolider l'idée d'une relation qui pourrait s'établir entre l'action inhibitrice de l'écorce cérébrale et l'activité antitumorale.

La constitution des produits synthétisés a été vérifiée par analyse chimique et par une étude spectroscopique en infrarouge. Les recherches pharmacodynamiques entreprises en vue d'étudier l'action anticancereuse «in vivo» de certains de ces produits ont mis en évidence une action cytostatique intense, en doses pratiquement atoxiques.

Les résultats obtenus laissent entrevoir la possibilité d'utiliser les produits dans la chimiothérapie des néoplasies.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 263–266 (1966)

ÜBER DAS PAPIERCHROMATOGRAPHISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE VERHALTEN DER 2-METHYLNAPHTHALIN-6-SULFONSÄURE

AUREL DEMIAN und JOSEF REICHEL

aus dem Laboratorium für Farbstoffe und Zwischenprodukte der wissenschaftlichen Forschungsstelle der Akademie der Sozialistischen Republik Rumänien, Timişoara

Eingegangen am 19. Juni 1965

Es wurde das papierchromatographische und spektroskopische Verhalten des Natrium-2-methylnaphthalin-6-sulfonats im Vergleich mit dem des Natriumnaphthalin-2-sulfonats untersucht, um hinsichtlich des Einflusses der Methylgruppe auf die R_f-Werte, sowie auf die UV-Absorption Einblicke zu gewinnen.

In Rahmen unserer Arbeiten über sulfonierte Methylnaphthaline,[1] untersuchten wir, papierchromatographisch und spektrophotometrisch, das Verhalten der 2-Methylnaphthalin-6-sulfonsäure, im Vergleich mit dem der Naphthalin-2-sulfonsäure, um einerseits Einblicke über den Einfluß der Methylgruppe auf die R_f-Werte sowie auf die UV-Absorption zu gewinnen, anderseits um gesicherte experimentelle Grundlagen für weitere Arbeiten in diesem Gebiet zu erhalten.

MATERIALIEN

Die 2-Methylnaphthalin-6-sulfonsäure wurde nach bekannter Vorschrift[1] hergestellt und das Natriumsalz viermal aus wäßrigem Äthanol umkristallisiert. Die Feuchtigkeit des Präparates betrug 0,03 %. Das Natriumnaphthalin-2-sulfonat wurde ebenfalls viermal aus wäßrigem Äthanol umkristallisiert. Die Feuchtigkeit dieses Präparates betrug 0,02 %.

PAPIERCHROMATOGRAPHISCHE ASPEKTE

In der vergleichenden Untersuchung ergab die absteigende Variante die besten Ergebnisse, unter photographischer Fixierung der mit wäßriger Magnesiumsulfatlösung entwickelten und nach vorangehender ultravioletten Bestrahlung lumineszierenden Substanzflecken.[2]

---

[1] J. Reichel, A. Balint, A. Demian und W. Schmidt, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 751 (1964).

[2] G. v. Hornuff und E. Wienhaus, *Wiss. Zeitschr, T H Dresden*, **11**, 443 (1962).

Die angewandten Substanzmengen betrugen: $d/1 = 2{,}5\,\gamma$, $d/2 = 5{,}0\,\gamma$ und $d/3 = 7{,}5\,\gamma$ und sind auf den Photographien vermerkt. Sie wurden den 0,1%igen (d) Substanzlösungen mit einer besonders angefertigten Pipette einmal ($d/1$), zweimal ($d/2$) oder dreimal ($d/3$) entnommen. Die Chromatogramme wurden auf Schleicher-Schüll-Papier Nr. 2045 a.M. aufgenommen. Die Entwicklung der Substanzflecken erfolgte am besten mit wäßriger $MgSO_4$-Lösung (370 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O/1$). Nach der Entwicklung wurden die Chromatogramme mit Hilfe eines „Thelta"-UV-Geräts ultraviolett bestrahlt und danach die lumineszierenden Substanzflecken, nach entsprechender Verdunkelung der Lichtquelle mit Hilfe eines Obturators, photographiert. Hierzu wurden Agfa-Filme 25°DIN benutzt. Die Belichtungsdauer entsprach in allen Fällen der Lumineszenzdauer.

Die besten Ergebnisse werden durch das Bilderpaar 1 dargestellt:

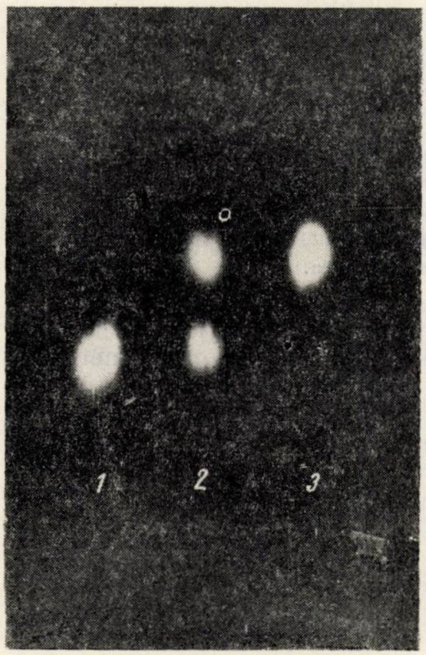


Abb. 1a. — *1*, Natrium-2-methylnaphthalin-6-sulfonat, 7,5γ ($d/3$); *2*, Gemisch der Substanzen Natrium-2-methylnaphthalin-6-sulfonat; 2,5γ ($d/1$) und Natriumnaphthalin-2-sulfonat, 2,5γ ($d/1$); *3*, Natriumnaphthalin-2-sulfonat, 7.5γ ($d/3$).

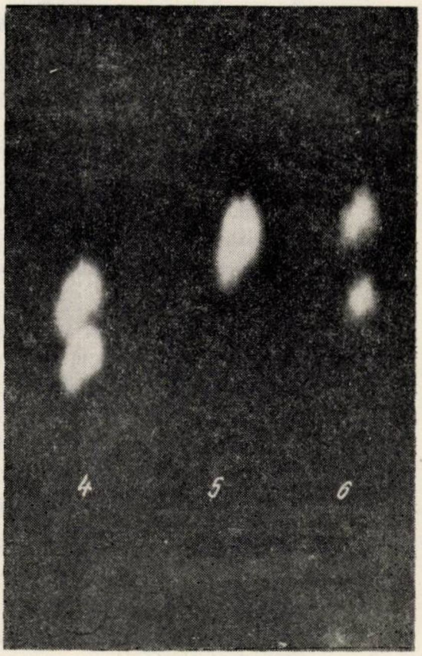


Abb. 1b. — *4*, Gemisch der Substanzen Natrium-2-methylnaphthalin-6-sulfonat, 7,5γ ($d/3$) und Natriumnaphthalin-2-sulfonat, 7,5γ ($d/3$); *5*, Natriumnaphthalin-2-sulfonat, 7,5γ ($d/3$); *6*, Gemisch der Substanzen Natrium-2-methylnaphthalin-6-sulfonat, 5γ($d/2$) und Natriumnaphthalin-2-sulfonat 5γ ($d/2$).

Die chromatographische Trennung der Substanzgemische ist überaus zufriedenstellend und die untersuchten Verbindungen können mit großer Sicherheit identifiziert werden. Der R_f-Wert des Natriumnaphthalin-2-sulfonats ist 0,29, während der R_f-Wert des Natrium-2-methylnaphthalin-6-sulfonats 0,21 beträgt. Die größere Leuchtintensität der konzentrierteren Substanzflecken ist ebenfalls gut zu erkennen. Die Berechnung der R_M-Werte[3] ergab 0,39 für das Natriumnaphthalin-2-sulfonat und 0,58 für das Natrium-2-methylnaphthalin-6-sulfonat. Das Anwachsen der R_M-Werte bestätigt sich demnach auch in dieser homologen Reihe.

DIE ABSORPTIONSSPEKTREN DER VERBINDUNGEN

Die Lichtabsorption der untersuchten Verbindungen im ultravioletten Spektralbereich, zwischen 326,5 und 236,5 mμ, wird in Abb.2 dargestellt, während die charakteristischen Absorptionswerte in Tabelle 1 zusammengefaßt sind.

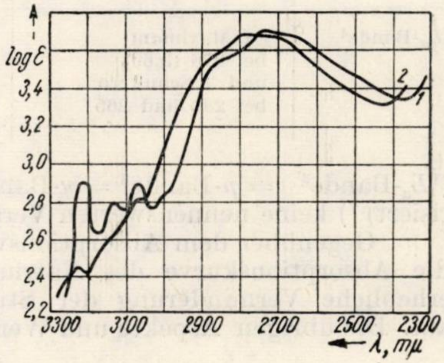


Abb. 2. — UV-Absorbtionsspektren des Natriumnaphthalin-2-sulfonats (*1*) und des Natrium-2-methylnaphthalin-6-sulfonats (*2*) in wäßriger Lösung.

Die spektrophotometrischen Bestimmungen erfolgten in allen Fällen in wäßrigen Lösungen, in Verdünnungen von $4{,}28.10^{-4}-4{,}24.10^{-5}$ Mol/1, bei 26—27,5°, mit dem Universalspektrophotometer Zeiß Typ VSU 1. Hierbei wurden Vorkehrungen getroffen, durch Placierung der Küvetten vor den Monochromator, damit die sekundäre fluoreszente Strahlung der Substanzen die Messungen der Lichtabsorption nicht beeinflußt.

Der Vergleich der Absorptionsspektren (Abb. 2) und der charakteristischen Absorptionswerte (Tabelle 1) ergibt, daß durch die Methylierung des Natriumnaphthalin-2-sulfonats in der Position 6 des Naphthalinkerns, die Strukturierung der längerwelligen Bande (^1L_b-Bande nach J. R. Platt[4] = α-Bande nach E. Clar[5] = x-Bande nach G. N. Lewis und M. Calvin[6] parallel zur Molekelachse polarisiert[7]) undeutlicher wird, unter gleichzeitiger Verlagerung des weniger intensiv gewordenen Maximums gegen etwas längere Wellen; während die kürzerwellige Bande

---

[3] E. C. Bate-Smith und R. G. Westall, *Biochim. Biophys. Acta*, **4**, 427 (1950); J. Franc und J. Jokl, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **21**, 1161 (1956).

[4] J. R. Platt, *J. Chem. Physics*, **17**, 484 (1949); **19**, 101 (1951).

[5] E. Clar, „Aromatische Kohlenwasserstoffe", 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 1952.

[6] G. N. Lewis und M. Calvin, *Chem. Rev.*, **25**, 273 (1939); A. Kiss, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **11**, 85 (1957).

[7] D. S. Mc Clure, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1256, 1668 (1954); **24**, 1 (1956); H. Sponer und C. D. Cooper, *J. Chem. Phys.*, **23**, 646 (1955): zitiert nach H. A. Staab, „Einführung in die theoretische organische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, 1956, S. 356.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 263—266 (1966)

Tabelle 1

Absorptionsbanden in mμ (lg ε)

	nμ (log ε)		
	Natriumnaphthalin-2-sulfonat	Natrium-2-Methylnaphthalin-6-sulfonat	2-Methylnaphthalin[8] (in Hexan)
^1L_b-Bande[4]	3 Maxima: bei 321,5(2,92) 313,6(2,80) 306,8(2,87) und eine Schulter bei 299,5 (2,86)	2 Maxima: bei 326,5(2,30) 307,5(2,81) dazwischen stetig ansteigend	6 Maxima: zwischen 318–299, am größten bei 318(2,45) und 299(2,45)
^1L_a-Bande[4]	1 Maximum bei 276 (3,69) und 2 Schultern bei 286 und 265	1 Maximum bei 277,2 (3,68) und 2 Schultern bei 286,7 (3,57) und 265(3,61)	4 Maxima zwischen 287–267, am größten bei 286,9 (3,51) und 274 (3,68)

(^1L_a-Bande[4] = p-Bande[5] = y-Bande[6] (senkrecht zur Molekelachse polarisiert) [7]) keine nennenswerten Veränderungen erfährt.

Gegenüber dem Absorptionsverlauf des 2-Methylnaphthalins,[8] weist die Absorptionskurve des Natrium-2-methylnaphthalin-6-sulfonats eine erhebliche Verminderung der Stukturierung beider Absorptionsbanden auf. Die übrigen Aspekte und Werte stimmen im allgemeinen gut überein.

---

[8] H. Landolt und R. Börnstein, „Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik", 6. Aufl., 1. Bd., 3. Teil, Springer-Verlag, Berlin, 1951, S. 290; M. Gelus, J. M. Bonnier und Ph. Traynard, *Compt. rend.*, **255**, 2576 (1962); J. Court, J.-M. Bonnier und Ph. Traynard, *Compt. rend.*, **256**, 1710 (1963); N. D. Cogheshall und A. S. Glasner, *Analyt. Chem.*, **21**, 550 (1949); *Chem. Abstr.*, **43**, 6542⁴ (1949).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 267 – 272 (1966)

LA CONDENSATION DE L'ACIDE PYRUVIQUE AVEC LA *MÉTA*-NITRO-ANILINE

ALEXANDRU SILBERG, CECILIA ANGHEL et ALEXANDRU POPESCU

Université «Babeş-Bolyai» Cluj – Faculté de chimie

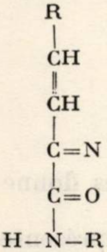
Reçu le 12 mars 1966

On décrit une nouvelle méthode pour la synthèse des pyrrolinones (IIIb), celle de l'interaction de l'acide pyruvique avec une amine aromatique. On a étudié le comportement chimique et spectral (IR et NMR) des produits obtenus.

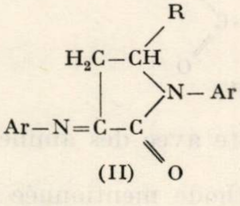
Les recherches sur la condensation des amines aromatiques primaires (ayant au moins une position *ortho* libre) avec l'acide pyruvique, ont commencé dans les travaux de C. Böttinger[1] et O. Döbner.[2]

Nous mentionnons que le sens de la réaction est celui de la formation des acides α-aryl (alkyl)-cinchoniniques dans le cas où l'on travaille avec des amines aromatiques, des aldéhydes et de l'acide pyruvique.

En même temps se forment aussi de produits secondaires, auquels Döbner attribue la structure (I).



(I)



(II)

a $\begin{cases} Ar = m-C_6H_4-NO_2 \\ R = C_6H_5 \end{cases}$

Dernièrement W. Borsche[3] a constaté que lorsqu'on travaille avec des amines aromatiques, acides pyruviques et aldéhydes aromatiques, en même temps que des acides cinchoniniques α-substitués, ce ne sont pas les anil-anilides des α-céto-acides β, γ-non saturés mentionnés par

---

[1] C. Böttinger, *Liebigs Ann. Chem.*, **191**, 321 (1878) ; *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **14**, 90 (1881).

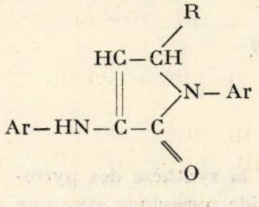
[2] O. Döbner, *Liebigs Ann. Chem.*, **242**, 265 (1887) ; *Liebigs Ann. Chem.*, **249**, 98 (1888).

[3] W. Borsche, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **41**, 3884 (1908).

Döbner, qui se forment, mais par contre, des produits de condensation céto-lactoniques auxquels Borsche attribue la structure (II).

Parmi d'autres exemples, Borsche cite le produit résulté par la condensation de la m-nitro-aniline avec l'acide pyruvique et le benzaldéhyde.

Dernièrement W. R. Vaughan[4] obtenant des produits de la même catégorie que ceux synthétisés par Borsche (II) et signalant un groupement $>$NH, autant par l'intermédiaire des spectres IR que chimiquement, propose pour ces composés une structure (III) :



(III)

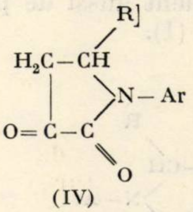
a $\begin{cases} Ar = m - C_6H_4-NO_2 \\ R = C_6H_5 \end{cases}$

b $\begin{cases} Ar = m - C_6H_4-NO_2 \\ R = CH_3 \end{cases}$

L'auteur cite parmi d'autres exemples l'étude spectrale du produit de condensation (IIa) obtenu d'après Borsche, pour lequel il établit la structure (IIIa).

W. R. Vaughan et ses collaborateurs[5] se sont occupés aussi du problème de la synthèse des produits (III) obtenue par une autre méthode que celle mentionnée par Borsche.

Ainsi les auteurs mentionnés ont obtenu 2,3-pyrrolidin-diones (IV) à partir de l'esther oxalyle-acétique condensé avec benziliden-aniline :



(IV)

Le produit (IV) traité ensuite avec des amines aromatiques donne les pyrrolinones (III).

La condensation par la méthode mentionnée plus haut représente en même temps un argument en ce qui concerne la structure des pyrrolinones obtenues par la condensation des amines aromatiques avec du benzaldéhyde et de l'acide pyruvique.

Etant donné que nos ouvrages ont abordé l'étude de la condensation de l'acide pyruvique avec des amines aromatiques (ayant une position ortho-libre) sans employer aucun composant aldéhydique, il fallait résoudre le problème de la structure des produits obtenus.

---

[4] W. R. VAUGHAN, *J. Org. Chem.*, **20**, 1613 (1955).

[5] W. R. VAUGHAN et R. C. TRIPP, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 4370 (1960).

Ainsi nous nous sommes mis le problème suivant : dans quelle mesure le système employé par nous (deux moles acide pyruvique et une mole amine aromatique) conduit vers des structures identiques au système employé par Borsche (une mole d'acide pyruvique, une mole amine aromatique et une mole d'aldéhyde aromatique).

Cette comparaison devenait nécessaire parce qu'en travaillant avec *m*-nitro-aniline apparaissait la possibilité d'une analogie avec les travaux de Borsche.

Dans ce but on a effectué à froid des condensations entre les deux composants (l'acide pyruvique et la m-nitro-aniline) par deux méthodes :

a) par le broyage des deux composants, la mixture étant laissée 10-20 jours à la température de la chambre ;

b) ou en employant l'alcool comme milieu de réaction (20 jours à la température de la chambre).

(À chaud on obtient des produits très impures).

Par ces méthodes on obtient un produit jaune-cristallin avec F = 208–210°, qui donne avec l'acide sulfurique une coloration rouge-griotte.

Dans l'hypothèse d'une analogie structurelle entre la substance obtenue par W. Borsche — W. R. Vaughan et notre produit, il devrait s'ensuivre aussi une ressemblance entre les spectres IR des deux composés.

Ainsi nous avons effectué une étude comparative entre la substance synthétisée par Borsche-Vaughan et notre produit.

Le spectre IR de la substance (IIIa) révèle :

— à 3327 cm^{-1} une bande spécifique au groupement $>NH$;

— à 1666 cm^{-1} et à 1694 cm^{-1} les vibrations de $>C{=}O$ de γ-lactame ;

— à 1630 cm^{-1} une bande spectrale due à la liaison $>C{=}C<$ conjuguée avec un groupement $>C = O$.

Toutes ces vibrations présentes dans le spectre IR de la substance (III) sont en concordance avec la structure proposée par Vaughan.

En effectuant le spectre IR de notre produit de condensation (une mole m-nitro-aniline et deux moles acide pyruvique à froid) on remarque une analogie fort prononcée avec le spectre IR du produit (IIIa) ce qui nous permet d'affirmer que la substance obtenue par nous a une structure (IIIb).

Cette structure est en concordance avec les données analytiques.

En vérifiant ensuite le comportement chimique du composé obtenu dans le présent ouvrage (IIIb), nous avons constaté qu'en essayant d'obtenir un N-acyl dérivé (acétylation, benzoylation) on n'obtient que des produits impurs, ce qui ne permet pas de tirer des conclusions.

(La littérature mentionne ce comportement des pyrrolinones (III) en accentuant la possibilité d'acylation seulement après l'hydrogénation de la $>C = C<$[4]).

En considérant la position occupée par le $>NH$ dans la molécule (IIIb) (entre le m-nitro-phényl et une double liaison $>C=C<$) on peut expliquer ce comportement.

Pour mettre en évidence la double liaison $>C=C<$ on a poursuivi le comportement de la substance (IIIb) en présence du brome.

On obtient ainsi d'après les données analytiques un dibromdérivé dont l'analyse spectrale IR présente les bandes d'absorption suivantes :

— à 1630 cm^{-1} la vibration de la double liaison ;

— à 1680 cm^{-1} et à 1740 cm^{-1} les fréquences déterminées par le $>C=O$ de la γ-lactame ;

— à 3315 cm^{-1} la vibration caractéristique au groupement $>NH$.

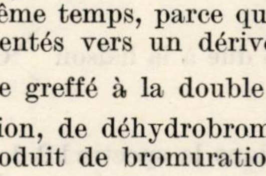
Etant donné que le spectre IR du dibromdérivé ne révèle pas des changements essentiels par rapport au produit non bromuré (IIIb), il résulte que le produit bromuré a une structure très proche de (IIIb).

Mais l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 1080 cm^{-1} dans le spectre IR du produit bromuré pouvait être attribuée à une exacerbation de la liaison $-\overset{|}{C}-N<$ déterminée par la liaison du charbon avec un atome de brome.

En conséquence, il faudrait que pendant la bromuration eût lieu une substitution du brome dans la position alylique réactive de la pyrrolinone (IIIb).

En même temps, parce que d'après les dates analytiques nous nous sommes orientés vers un dérivé dibromuré, le second atome de brome pouvait être greffé à la double liaison $>C=C<$ (à la suite d'un processus d'addition, de déhydrobromuration et de tautomérisation).

Le produit de bromuration aurait ainsi la structure (V) suivante :



(V)

Ar = $m-C_6H_4-NO_2$

R = CH_3

En étudiant les possibilités qui pouvaient nous fournir les dates les plus précieuses en ce qui concerne la structure du produit bromuré, nous avons enregistré le spectre de résonance magnétique nucléaire (NMR) ; on a travaillé avec une solution de $DCCL_3$ (environ 15%), en employant comme étalon interne le cyclohexane.

On a enregistré un spectre NMR qui présente trois groupes des signaux : au $\tau^* = 6{,}21$ (intensité intégrale relative 3), $\tau^* = 5{,}06$, et au $\tau^* = 2{,}01$ (intensité intégrale relative 8).

Le signal de $\tau^* = 2{,}01$ pouvait être attribué sans réserves aux huit protons greffés sur les noyaux aromatiques méta-disubstitués du produit (V). Cette affirmation est soutenue aussi par l'intensité intégrale 8 de ce signal.

Le signal du $\tau^* = 6{,}21$ est attribué aux protons du groupement CH_3, étant donné qu'on n'a pas enregistré jusqu'à $\tau^* = 11$ aucun autre signal. Ce fait est confirmé aussi par l'intensité intégrale de ce signal 3. La valeur relativement baissée du champ où apparaît le signal du méthyle, constitue une particularité intéressante qui fera l'objet des recherches ultérieures.

Pour le proton du groupement $>$NH apparaît un faible signal au $\tau^* = 5{,}06$.

Ainsi le spectre NMR est en concordance avec la structure (V) du dérivé dibromuré.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Synthèse de la 1-m-nitrophényl-3-m-nitro-anilino-5-méthyl Δ_3 pyrrolinone (2). (IIIb)

On peut obtenir le produit par deux méthodes :

a) à froid, en disolvant deux grammes de m-nitro-aniline (une mole) dans 40 ml alcool, en ajoutant goutte à goutte 2,6 g d'acide pyruvique (deux moles). On laisse la mixture dans un ballon fermé pendant environs 20 jours ; en ce temps se dépose une substance jaune cristalline (R = 0,3 g). La substance se purifie par recristallisation de l'esther acétique, en obtenant un produit avec F = 208–210°.

$C_{17}H_{14}N_4O_5$ (354,0) *Calculé* : C 57,62 ;H 3,95 ; N 15,81 %
Trouvé: C 57,5; H 4,01; N 15,70 %.

b) à froid sans solvent en broyant les mêmes quantités (une mole à deux moles) jusqu'à la solidification de la masse de réaction.

On laisse environ dix jours à la température de la chambre ; pendant les premiers trois jours on observe un dégagement de CO_2, R = 3,2 g.

La purification présentant des difficultés, on a utilisé la filtration de la solution acétonique sur colonne de Al_2O_3, obtenue par l'extraction à chaud du produit de réaction.

Après l'évaporation du solvent, le produit est recristallisé à esther acétique (F = 208°).

L'épreuve de la mixture entre la combinaison obtenue par la méthode a) et le produit résulté par la méthode b), n'accuse pas de dépression (F).

Les produits obtenus par ces deux méthodes donnent la même réaction de couleur rouge-griotte avec l'acide sulfurique conc.

Produit de bromuration obtenu de la pyrrolinone (IIIb)

La bromuration se fait à froid avec un petit excès de brome. En conséquence, 0,57 g du produit (IIIb) se suspende en 60 ml chloroforme (la partie non dissoute se filtre), on ajoute, goutte à goutte 0,25 g de brome dissout en 10 ml chloroforme. On laisse évaporer à sec, on reprend avec un peu de chloroforme, on filtre. La portion non dissoute représente le bromhydrate de la m-nitro-aniline, résulté par le scindement partial du produit (IIIb).

La solution filtrée est évaporée à sec. Le résidu se dissout dans l'alcool et se recristallise (R 0,23 g).

Après trois recristallisations de l'alcool éthylique on obtient un produit avec F = 153—155°.

Avec de l'acide sulfurique concentré apparaît une intense coloration violacée.

$C_{17}H_{12}N_4O_5Br_2$ (512,0) *Calculé* : N 10,93 ; Br 31,25 %

Trouvé : N 10,63 ; Br 30,4 %.

Les auteurs remercient aussi par cette voie à I. Silberg pour les discussions fructueuses et notamment pour le chapitre N.M.R.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 273–282 (1966)

HETERO-ORGANIC COMPOUNDS. XXVI.[1] THE HYDROGEN BOND SELF-ASSOCIATION OF O,O-DIETHYL-ETHANESULPHONYL-PHOSPHORAMIDATE

LUCREŢIA ALMASI, ANDREI HANTZ and ERICA HAMBURG

Institute of Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania, Cluj

Received May 7, 1965

Hydrogen bonding in CCl_4 solution of O,O-diethyl-ethane-sulphonyl-phosphoramidate was examined and $K_{\text{diss.}}$, ΔH, ΔF, ΔS values of the equilibrium reaction Associate $\rightleftarrows$ Monomer were determined. From these data the conclusion was drawn that the associated molecules are cyclic dimers.

The broadest general class of hydrogen bonding, intermolecular hydrogen-bond, was widely studied in the field of organophosphorus compounds.

The majority of research studies[2–11] in this field deals with hydrogen-bonds, involving association of molecules of different substances and since hydrogen-bonds are formed in an equilibrium reaction, there exists the possibility to determine the thermodynamic functions of bonds, derived from the equilibrium constant and its variation with temperature.

Only relatively few papers[12–17] study the hydrogen-bond of organophosphorus compounds involving association of molecules of the same substance i. e. self-association complex, whereas researches concerning quantitative behaviour of intermolecular hydrogen-bonds in self-association are almost absent.[18]

---

[1] Part. XXV. L. Almasi and A. Hantz, *Rev. Roumaine Chim.* (in press).

[2] G. Aksnes, *Acta Chem. Scand.*, **14**, 1475 (1960).

[3] G. Aksnes and Th. Gramstad, *Acta. Chem. Scand.*, **14**, 1485 (1960).

[4] L. Larsson, *Arkiv Kemi*, **13**, 259 (1958).

[5] Th. Gramstad, *Acta Chem. Scand.*, **15**, 1337 (1961).

[6] Th. Gramstad and S. I. Snaprud, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 999 (1962).

[7] Th. Gramstad and W. J. Fuglevik, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 2368 (1962).

[8] Th. Gramstad, *Spectrochim. Acta*, **19**, 497 (1963).

[9] Th. Gramstad, *Spectrochim. Acta*, **19**, 829 (1963).

[10] Th. Gramstad, *Spectrochim. Acta*, **19**, 1363 (1963).

[11] Th. Gramstad, *Spectrochim. Acta*, **19**, 1391 (1963).

[12] C. D. Miller, R. C. Miller and W. Rogers Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1562 (1958).

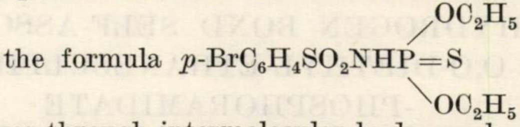
[13] R. A. Nyquist, *Spectrochim. Acta*, **19**, 713 (1963).

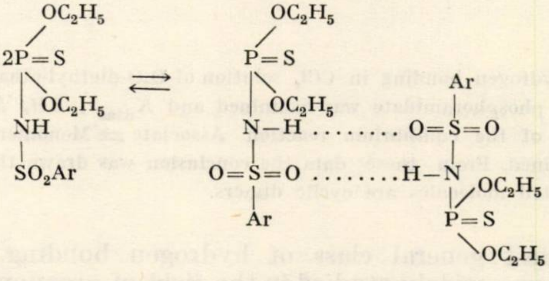
[14] L. C. Thomas, R. A. Chittenden and H. F. R. Hartley, *Nature*, **192**, 1283 (1961).

[15] A. Menefee, I. Alford and C. B. Scott, *J. Chem. Phys.*, **25**, 370 (1956).

[16] G. Allen and R. O. Colclougle, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 3912.

[17] M. I. Kabatshnic, V. A. Giliarov, Cian Cen-De and E. I. Matrasov, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, **1962**, 1589.

In a previous publication[18] it was shown that the organophosphorus compound of the formula  $p\text{-}BrC_6H_4SO_2NHP(=S)(OC_2H_5)_2$ (I), forms, self association complexes through intermolecular hydrogen-bonds. The structure of the complex was determined by infrared measurements, yielding dissociation constants at several temperatures, which allowed to calculate the thermodynamic functions values of the equilibrium. It was suggested that these substances form the following equilibrium :



i. e. the associate molecules are cyclic dimers.

The present study was undertaken in order to investigate the hydrogen-bond formation of O,O-diethyl-ethanesulphonyl-phosphoramidate (II), obtaining absorbance data at several temperatures ; thus the thermodynamic functions for the associate-monomer equilibrium could be evaluated. These data will allow to establish the structure of the associated molecules.

Cryoscopic measurements of II indicate a double value for the molecular weight.

Infrared spectra of both crystalline and soluted molecules confirm a strong association ; the spectra contain a broad band in the 2800-2600 cm^{-1} region with peaks at 2640 cm^{-1}, 2690 cm^{-1}, 2760 cm^{-1} (crystalline state), 2680 cm^{-1}, 2725 cm^{-1}, 2790 cm^{-1} (solute state)* and the wing of the band at 2990 cm^{-1} (stretching vibration frequency of CH-bond in alkylgroups) is widening by getting down into a diffuse band in the 3000–3200 cm^{-1} region.

In a previous paper[19] it was shown that with dilution these bands decrease in relative intensity (if compared with the band corresponding to the CH stretching vibration) and simultaneously a new narrow absorption maximum appears at 3390 cm^{-1} with increasing relative intensity by dilution.

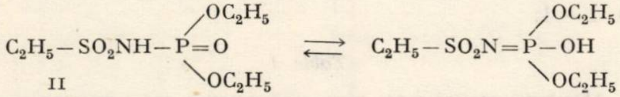
---

* In solution these peaks do not change their position and their relative intensities by dilution.

[18] L. Almasi, A. Hantz, and E. Hamburg *Chem. Ber.*, **96**, 3148 (1963).

[19] L. Almasi and A. Hantz, *Chem. Ber.*, **98**, 617 (1965).

This band was assigned to non-hydrogen-bonded NH. These findings prove that the association is intermolecular and that the tautomeric equilibrium between the possible two forms



II

$$C_2H_5-SO_2NH-P(=O)(OC_2H_5)_2 \rightleftarrows C_2H_5-SO_2N=P(-OH)(OC_2H_5)_2$$

is shifted towards the amido-form, even by very large dilution (M/5000 when the bands corresponding to associated molecules almost disappear); the band, characteristic for the free OH stretching vibration (absorbance in the 3500–3700 cm^{-1} region) does not become visible.

It is well known, that the determination of equilibrium constants and thermodynamic functions require intensity measurements of the band, attributed to the monomeric species, based upon the assumption that the concentration of monomer is proportional to the absorbance at this frequency. This assumption is correct, only if the dimeric or higher polymeric species do not absorb also at this frequency. Therefore the absorption at the monomeric $\nu_s O_S$ will be proportional to monomeric concentration only for cyclic structures i.e. structures without terminal groups.

In order to determine the dissociation constant K and the thermodynamic functions of the equilibrium, measurements of the optical density for the absorption maximum 3390 cm^{-1} (free NH-band) were carried out by variation of concentration and at several temperatures.

We applied the equation, used by R. C. Lord and Th. J. Porro, [20] to establish the structure of the associated molecules in caprolactam.

By assuming a dissociation equilibrium between monomer and cyclic dimer molecules, the following equation [20] is obtained :

$$A = (K/2)a_m^2\, l^2(C/A) - \left(\frac{K}{2}\right) a_m\, l \tag{1}$$

where $A = \log \frac{I_0}{I}$ absorbance at the frequency of the non-hydrogen bonded NH, a_m is the absorptivity of the monomer in liters per cm, per mole, K is the dissociation constant at a fixed temperature for the reaction dimer molecule, which dissociates in order to form two monomer molecules, l the absorbing path length in cm and C the total concentration in mole per liter of the dissolved substance. If A is plotted as function of C/A for a solution which contains only monomer and dimeric molecules, a straight line will be obtained with the slope $Ka_m^2 l^2/2$ and intercept $K/2a_m l$. From these two quantities K and a_m can be computed. From the temperature dependence of K the heat of dissociation can be obtained which corresponds in the first approximation to the energy of the hydrogen-bonds in the dimer.

---

[20] R. C. Lord and Th. J. Porro, *Z. Elektrochem.*, **64**, 672 (1960).

If the dimer is cyclic, the value of ΔH should be twice as large as for the open dimer and it is a reliable way of distinction between the two forms (open and cyclic dimer).

The results of our measurements and computations are summarized in tables 1—4.

Table 1

Absorbance measurements versus concentration and temperature.

$T°K$	C mole/liter	$\log \frac{I_0}{I}$	$\frac{C}{\log \frac{I_0}{I}}$	1 in cm
301.6	0.06229	0.31504	0.1967	0.490
	0.04820	0.28083	0.1716	
	0.04159	0.25204	0.1652	
	0.02390	0.19457	0.1228	
	0.01826	0.16871	0.1083	
	0.00654	0.08932	0.0732	
301.6	0.03301	0.51029	0.0646	1.011
	0.02426	0.42990	0.0564	
	0.01693	0.34133	0.0496	
	0.01272	0.31175	0.0408	
	0.00903	0.24430	0.0369	
	0.00510	0.17850	0.0282	
301.6	0.01477	0.66782	0.0221	2.005
	0.01303	0.63009	0.0206	
	0.01046	0.56534	0.0185	
	0.00802	0.48013	0.0167	
	0.00482	0.35705	0.0135	
	0.00145	0.17216	0.0084	
301.6	0.003468	0.73182	0.00473	5.030
	0.002584	0.65183	0.00396	
	0.001771	0.50462	0.00350	
	0.001332	0.40720	0.00327	
	0.001043	0.35011	0.00298	
	0.000526	0.22693	0.00232	
323.1	0.05590	0.40601	0.1367	0.490
	0.04571	0.36010	0.1270	
	0.03420	0.32077	0.1066	
	0.02881	0.27488	0.1048	
	0.01590	0.18437	0.0862	
	0.01430	0.15490	0.0667	
333.1	0.05888	0.53511	0.1100	0.490
	0.04619	0.46714	0.0988	
	0.02901	0.35490	0.0817	
	0.02412	0.31978	0.0754	
	0.01626	0.25011	0.0650	

The fact that the function $A = f(C/A)$ is linear over a hundredfold concentration range and remains linear even at different temperatures prove that II forms a dimer-monomer equilibrium.

Table 2

Dissociation constant K mole/liter and molar extinction coefficient a_m (liter per mole cm) for the monomer band (3390/cm).

$T°$ K	Concentration range C mole/liter	a_m	K	Average value of K
301.6	0.06229 – 0.006544	113	0.001125	
301.6	0.03301 – 0.005101	122	0.001136	
301.6	0.01477 – 0.001458	125	0.001200	0.001146
301.6	0.003468 – 0.000526	129	0.001125	
323.1	0.05590 – 0.01432	103	0.002720	
333.1	0.05888 – 0.01626	116	0.003793	

Table 3

Computed values of ΔH.

Temperature range t°C	ΔH cal/mole	Average value of ΔH (kcal/mole)
28.5 – 50.0	7804	
28.5 – 60.0	7562	7.46 ± 0.4 kcal/mol
50.0 – 60.0	7026	

ΔH = 7450 cal/mole for the dimer graphically obtained

Table 4

Thermodynamic functions for the dissociation of O,O-diethyl-ethanesulphonyl-phosphoramidate.

T°K	ΔF cal/mole	ΔS cal/mole deg.
301.6	4044	11.33
323.1	3766	11.41
333.1	3677	11.37

The value of the dissociation enthalpy is 7.4 ± 0.4 kcal/mole (table 3). This energy corresponds to two hydrogen-bonds of the type NH...O. In the lit.[21] for a NH...O bond the ΔH value is 3.9 kcal. M. Tsuboi[22] found for valerolactam $\Delta H = 10.2$ kcal/mole, R. C. Lord[20] for caprolactam

---

[21] G. C. Pimentel and A. L. Mc Clelian, "The Hydrogen Bond", W. H. Freeman & Co., San Francisco, 1960, p. 224.

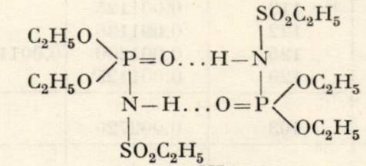
[22] M. Tsuboi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **22**, 215 (1949).

5.46 kcal/mole. Both lactames are cyclic dimers. Malewski and König[23] found for methane sulphanilide (cyclic dimer) 4.8 kcal pro hydrogen-bond.

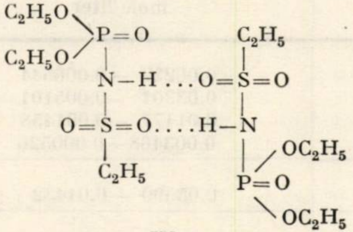
The values of ΔS(see table 4) are nearly constant at about + 11.37 e units over the temperature range of the investigation.

All listed results suggest also that II forms a monomer-cyclic dimer equilibrium and that the proton donor is the NH group.

Taking into account that II has two basic centres, O = S = O and P = O groups, both able to serve as proton acceptor in a hydrogen-bond complex, the cyclic dimer may have two structures :



III



IV

and the possibility exists that in the dissociation equilibrium molecules of both dimer structures (III, IV) take part, each of them possessing a distinct dissociation constant (K_1 and K_2).

In this case equation (1) becomes :

$$A = \left(\frac{K_1 K_2}{K_1 + K_2} \cdot \frac{1}{2}\right) a_m^2\, l^2 (C/A) - \left(\frac{1}{2}\,\frac{K_1 K_2}{K_1 + K_2}\right) a_m l \qquad (2)$$

and the value of K obtained from the measurements represents actually the value of $\dfrac{K_1 K_2}{K_1 + K_2}$. The following considerations lead to equation (2) :

$$2C_m \rightleftarrows C_{d_1}$$

$$2C_m \rightleftarrows C_{d_2}$$

$$K_1 = \frac{C_m^2}{C_{d_1}} \qquad (3)$$

$$K_2 = \frac{C_m^2}{C_{d_2}} \qquad (4)$$

where K_1 and K_2 are the dissociation constants of the two dimeric species, C_m, C_{d_1}, C_{d_2}, are monomer and dimer concentrations in mole/liter. If only these three solute species are present, the total concentration C in moles of dissolved monomer per liter is

$$C_m + 2C_{d_1} + 2C_{d_2}$$

The absorbance of the monomer at the frequency 3390 cm^{-1} should be

$$A = a_m C_m\, l \qquad (5)$$

---

[23] G. Malewski and R. König, *Spectrochim. Acta*, **20**, 570 (1964).

From (3), (4), (5) and the definiton of C the relation (2) follows. This relation (2) indicates that the linearity $A = f(C/A)$ remaines even when two different cyclic dimers are in equilibrium with the same monomer.

As the linearity of $A = f(C/A)$ is not disturbed even when in the equilibrium monomer $\rightleftarrows$ dimer, dimer molecules of different cyclic structures* take part, theoretical considerations about the proton acceptor power of the $O = S = O$ respectively $P = O$ groups and other infrared investigations can lead to some results.

Many recent papers deal with the basicity of $O = S = O$ and $P{=}O$ groups and their ability to take part in a hydrogen-bond.[3, 4, 8–13, 24–25]

Taking into account the structure of II, it can be ascertained that the H in the NH group is very protonized due to the proton activating power of both the $-\overset{|}{\underset{|}{P}}=O$ and $O=\overset{|}{\underset{|}{S}}=O$ groups.

From considerations of the molecular orbital theory,[26] sulphur in sulphonyl group is able to conjugate by accepting a pair of electrons making use of its unfilled 3d-orbitals. In the sulphonyl group the electron affinity of the sulphur atom is increased by acquiring a double formal positive charge. Therefore its strong acidifying character is due to both the positive charge on the sulphur and the ability of the 3d-orbitals of positively charged sulphur to accept a part of one or several electrons from the adjacent 2p-orbital of the N-atom. But the double positive charge of the S-atom in the sulphonyl group leads to the decrease of the negative field around the oxygen which becomes less strong than in $-\overset{|}{\underset{|}{P}}=O$ or sulphoxide groups; therefore the ability of the oxygen atom in $O=\overset{|}{\underset{|}{S}}=O$ group to serve as proton acceptor by hydrogen-bond formation is lower than in the $-\overset{|}{\underset{|}{P}}=O$ group or even in a sulphoxide group.

The lower electron density around the O atom in the $O=\overset{|}{\underset{|}{S}}=O$ group as compared to the $-\overset{|}{\underset{|}{P}}=O$ group is in agreement with the difference between the electronegativities of the S and P atoms.

It is known that the polarity of the $-\overset{|}{\underset{|}{P}}=O$ bond is very much affected by both inductive and mesomeric effects of the substituents attached to the phosphorus atom.

---

* A third structure of the cyclic dimer is possible, in which both the $O=\overset{|}{\underset{|}{S}}=O$ and $-\overset{|}{\underset{|}{P}}=O$ groups take part as proton acceptors.

[24] P. Biscarini, G. Galloni and S. Ghersetti, *Spectrochim. Acta*, **20**, 267 (1964).

[25] A. Mangini and C. Zauli, *Ricerca sci.*, **27**, 3 (1957).

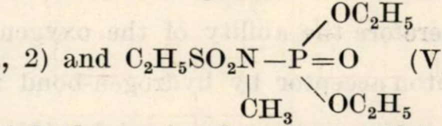
[26] H. P. Koch and W. G. Moffitt, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 7 (1951).

In the investigated substance II, the substituents amino and ethoxy groups owing +M effects, increase the polarity of the $-\overset{|}{\underset{|}{P}}=O$ group, through the П – orbital of phosphorus, able to interact with the unshared pair of electrons on the oxygen and nitrogen atoms.

With the increase in the polarity the ability of association, which can be controlled by a great frequency shift ($\Delta\nu_s$) and a low dissociation constant also increases.

If we compare our present issues $\Delta\nu_s \sim 700$ cm^{-1} and $K_{\text{diss.}}$ 0.002720 mole/liter (at 50°) with the results obtained in the earlier work[18] ($\Delta\nu_s$ NH...O=S=O) = 160/cm and $K_{\text{diss.}} = 0.04661$ mole/liter (at 52°) we can see that the association tendency for II is much greater than for I; this leads to the conclusion that the $-\overset{|}{\underset{|}{P}}=O$ group is more favoured in hydrogen-bond formation than the $O=\overset{|}{\underset{|}{S}}=O$ group.

The strong absorption band 2600–2880 cm^{-1}, which we assigned to the NH stretching vibration in the $NH...O=\overset{|}{\underset{|}{P}}-$ associated bonds is in agreement with the literature data,[17] regarding the stretching vibration of the NH group in an associated NH...O = P bond, and can be shifted towards 2600 cm^{-1}.

Infrared investigations of both II (crystalline state and solution) (fig. 1, 2) and  $C_2H_5SO_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-P(OC_2H_5)_2=O$ (V) (fig. 3) (when self-association through hydrogen bonds is impossible) will establish the relative shift of the bands corresponding to the P=O respectively O=S=O groups. Our results on this problem are given in table 5.

These results show that the $-\overset{|}{\underset{|}{P}}=O$ frequency is shifted towards a lower frequency by passing from solution to crystalline state of II and

Table 5

Stretching frequency values in the 1160—1360/cm region of the substances I and V.

Substances	State	$\upsilon s SO_2$sym.	$\upsilon s SO_2$asym.	$\upsilon s P = O$
I	* crystalline	1160/cm	1332/cm	1232/cm
	** solute M/25	1160/cm	1340/cm	1250/cm
V	*** liquid	1160/cm	1350/cm	1275/cm

* All molecules are associated.
** Associated molecules in equilibrium with non-associated molecules.
*** There are non-associated molecules (association through hydrogen-bonds is impossible).

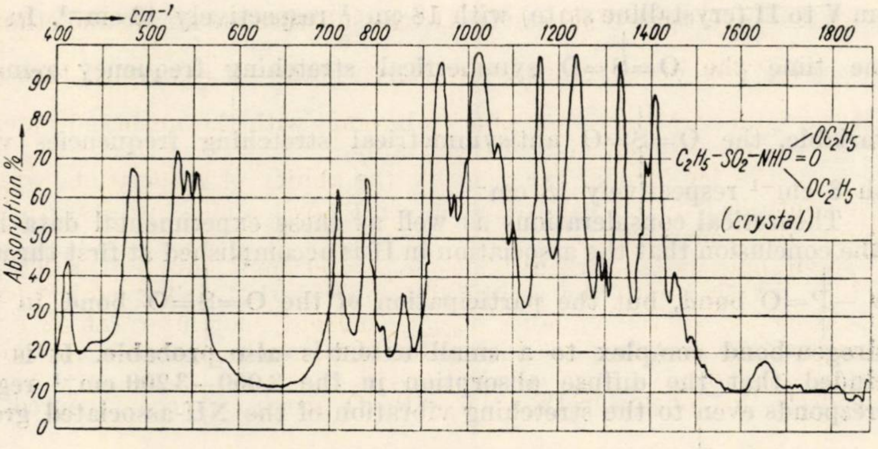


Fig. 1

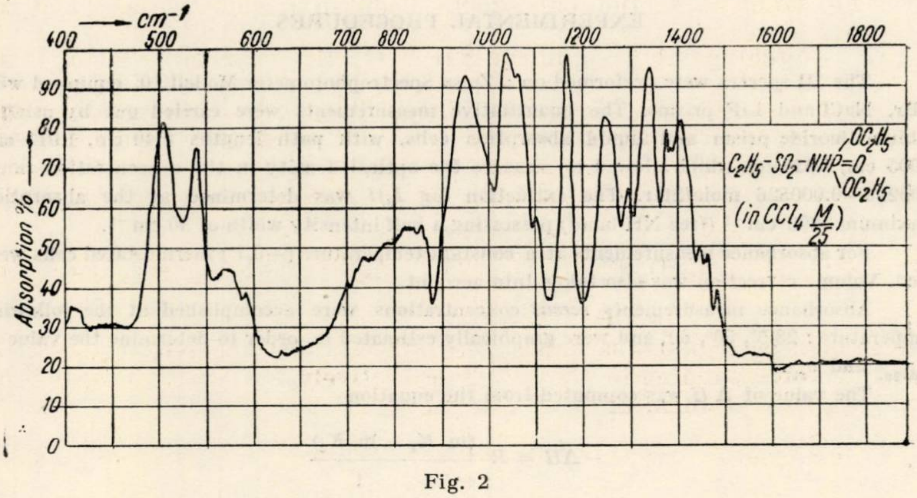


Fig. 2

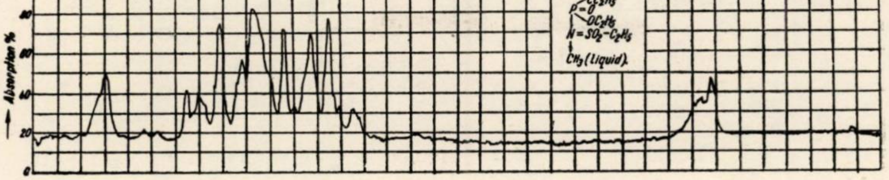


Fig. 3

from V to II (crystalline state) with 18 cm^{-1} respectively 43 cm^{-1}. In the same time the $O{=}\overset{|}{\underset{|}{S}}{=}O$ symmetrical stretching frequency remains invariable, the $O{=}\overset{|}{\underset{|}{S}}{=}O$ antisymmetrical stretching frequencies vary with 8 cm^{-1} respectively 18 cm^{-1}.

Theoretical considerations as well as these experimental data lead to the conclusion that the association in II is accomplished at first through the $-\overset{|}{\underset{|}{P}}{=}O$ bond, but the participation of the $O{=}\overset{|}{\underset{|}{S}}{=}O$ bond in the hydrogen-bond complex to a small extent is also probable. It is not excluded that the diffuse absorption in the 3 000–3 200 cm^{-1} region corresponds even to the stretching vibration of the NH-associated group in a $NH\ldots O{=}\overset{|}{\underset{|}{S}}{=}O$ hydrogen-bond complex.

EXPERIMENTAL PROCEDURES

The IR spectra were performed on a Zeiss Spectrophotometer Modell 10, equipped with KBr, NaCl and LiF prisms. The quantitative measurements were carried out by using a lithium fluoride prism and liquid absorption cells, with path lengths 0.49 cm, 1.011 cm, 2.005 cm, 5.030 cm, which allowed to measure the optical density in the concentration range 0.06229–0.000526 mole/liter. The extinction log I_0/I was determined at the absorption maximum 3390 cm^{-1} (free NH band) possessing a half intensity width of 30 cm^{-1}.

For absorbance measurements at a constant temperature (+0.1°) thermostated cells were used. Volume correction was also taken into account.

Absorbance measurements *versus* concentrations were accomplished at the following temperature : 28.5°, 50°, 60° and were graphically estimated in order to determine the value of $K_{diss.}$ and a_m.

The value of ΔH was computed from the equation

$$-\Delta H = R\,\frac{(\ln K_1 - \ln K_2)}{\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}}$$

and obtained graphically according to the van't Haft equation : $\log K = -\Delta H°/2.303\ RT + C$. The mean valus of the computed and graphically obtained ΔH are given in figure 3.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 283–287 (1966)

EIN NEUES ORGANISCHES REAGENS IN DER PAPIERCHROMATOGRAPHIE

ANWENDUNG BEI ANORGANISCHEN STOFFEN

(Nachweis von Cadmium, Wismut und Blei)

E. POPPER, EUGENIA FLOREAN, P. MARCU und ELEONORA SOŞA
aus dem analytischen Laboratorium, Pharmazeutische Fakultät, Cluj

Eingegangen am 11. April 1965

In vorliegender Arbeit schlagen wir ein neues organisches Reagens für den papierchromatographischen Nachweis von Cadmium, Wismut und Blei vor, nämlich das 2-Merkapto-5-anilino-1,3,4-thiodiazol, welches mit den genannten Kationen gefärbte und schwerlösliche Verbindungen bildet. Die Empfindlichkeitsgrenze ist 0,1 μg für Wismut, 0,4 μg für Blei und 30,7 μg für Cadmium.

Ziel vieler Untersuchungen ist Trennung und Nachweis der anorganischen Stoffe an Hand der papierchromatographischen Verfahren.

Erwähnt seien nur R. P. Bhatnagar und K. D. Scharma,[1] welche die Silber-, Blei-, Quecksilber- und Thaliumionen aus der Chloroform enthaltenden Lösung trennen; Burstall[2] und seine Mitarbeiter, welche die Klasse Quecksilber-, Kupfer-, Wismut-, Blei- und Cadmiumionen in einer Mischung von *n*-Butylalkohol, gesättigt mit Salzsäure verschiedener Konzentrationen, untersucht haben; Lederer [3] hat dieselbe Klasse aber in anderen Alkoholen untersucht usw.

Im allgemeinen wurden die anorganischen Stoffe papierchromatographisch mit gewöhnlichen Reagenzien[4] erkannt. Einige Autoren versuchten für denselben Zweck organische Reagenzien einzuführen, wie zum Beispiel Werner, Bock-Werthmann,[5] welcher zu diesem Zweck das Tetrahydroxychinon benützt.

In vorliegender Arbeit beschäftigen wir uns mit dem Nachweis und der halbquantitativen Bestimmung auf chromatographischen Papier hilfs der aufsteigenden Methode. Zu diesem Zweck untersuchten wir Cadmium, Wismut und Blei und benützten als Nachweis 2-Merkapto-5-anilino-1,3,4-thiodiazol.

---

[1] R. R. Bhatnagar und K. O. Sharma, *Analyt. Chim. Acta*, **30**, 310 (1964).

[2] F. H. Burstall, R. G. Davies, Q. P. Linstead und R. H. Wells, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 516.

[3] M. Lederer, *Analyt. Chim. Acta*, **5**, 185 (1951).

[4] M. E. Cohen-Nordman, *Bull. Soc. Chim. France*, **2**, 320 (1963).

[5] Werner Bock-Werthman, *Analyt. Chim. Acta.*, **28**, 519 (1963).

Die benützte Anlage besteht aus einem Glasgefäß mit Plexiglasdeckel. Auf diesem Deckel sind zwei Stäbe aus Plexiglas befestigt, an deren Hacken das chromatographische Papier gehängt wird. Man kann acht Chromatogramme gleichzeitig herstellen. Das chromatographische Papier ist in Streifen von 29×2,5 cm geschnitten.

Auf den Deckel des Apparates geklebtes Isolierband verschließt diesen luftdicht.

Die stationierte Phase befindet sich auf dem Gefäßgrund und die mobile Phase in Glasküvetten. Der Apparat ist einfach und leicht herzustellen.

DIE VERWENDETEN LÖSUNGSMITTEL

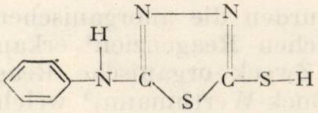
Wir verwendeten mit Säure und Wasser im Verhältnis 4 : 1 : 5 gesättigten n-Butylalkohol. Um die Bildung der Schwänze zu vermeiden wird empfohlen, das benützte Säurenanion identisch dem Anion der Salze zu wählen. [6]

Für Cadmiumazetat z. B. benützten wir Essigsäure und für Wismut und Bleinitrat, Salpetersäure in den erwähnten Verhältnissen.

NACHWEIS VON Cd^{2+}, Bi^{3+} UND Pb^{2+} MIT 2-MERKAPTO-5-ANILINO-1,3,4-THIODIAZOL

Das Reagens ist ein Kettenprodukt von Bis-phenyl-amido-N,N'-bis-thiokohlensäure[7] und bildete den Gegenstand vieler in unserem Laboratorium durchgeführter Untersuchungen. So hat man das qualitative und quantitative Verhalten der gewöhnlichen Kationen gegen dieses Reagens studiert. [8-11]

Ebenfalls wurde das Reagens enthalpiemetrisch titriert. [12] Seine Struktur ist folgende :



---

[6] Murthy Vasudeva und A. V. Narayan, *Naturwiss.*, **42**, 430 (1955).

[7] A. Silberg, I. Simiti, N. Cosma und I. Proinov, *Studii şi Cercetări Chim., Fil. Cluj* **3–4**, 315 (1957).

[8] E. Popper, L. Popa und V. Junie, *Studii şi Cercetări de Chimie, Fil. Cluj*, **1–4**, 89 (1956).

[9] E. Popper, L. Roman, R. Crăciuneanu und E. Florean, *Rev. Chim.* (*Bucureşti*), **13**, 327 (1962).

[10] E. Popper, V. Junie, L. Popa und L. Roman, *Rev. Chim.* (*Bucureşti*), **11**, 341 (1960).

[11] E. Popper, L. Popa, V. Junie und L. Roman, *Rev. Chim.* (*Bucureşti*), **2**, 302 (1958).

[12] E. Popper, L. Roman und P. Marcu, *Talanta*, **11**, 515 (1964).

Dieses Reagens bildet mit Cadmium, Wismut und Blei gefärbte, schwerlösliche Verbindungen.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß man kleine Mengen von diesen Kationen papierchromatographisch nachweisen kann. Die größte Empfindlichkeit weist das Wismutsalz auf (0,1µg). Weil das genannte Reagens mit der Zeit sogar an der Luft bis zum gelben Disulfid oxydiert, kann man Cadmium leicht erkennen, weil der Fleck weiß bleibt und das Papier gelblich wird.

Tabelle 1

Die Empfindlichkeitsgrenze

Ionen	Farbe des Flecken	Die Empfindlichkeitsgrenze µg
Cadmium	weiß	30,7
Wismut	gelblich	0,1
Blei	gelb	0,4

Im Falle des Wismuts oder Bleis erscheint die Farbe des Fleckens plötzlich. Wenn man die Bleichromatogramme längere Zeit aufbewahrt, so wird Reagensüberschuß durch das Auswaschen der Chromatogramme mit Äthylalkohol verhindert.

Die Empfindlichkeit des Reagens wird vergrößert, wenn man die Säure aus dem chromatographischen Papier mit Ammoniak oder mit einer alkoholischen Natriumazetat-Lösung neutralisiert.[13]

DIE ARBEITSWEISE

Man hat mit wäßrigen Cadmium-, Wismut- und Bleinitratlösungen auf chromatographischem Whatman Papier Nr. 4 gearbeitet. Die Arbeitstemperatur betrug 22°.

Tabelle 2

***Rf*-Werte der untersuchten Kationen**

Ionen	Die Substanz	*Rf*-Wert
Cadmium	Cadmiumazetat	0,42
Wismut	Wismutnitrat	0,38
Blei	Bleinitrat	0,22

Die Flecken erscheinen durch Antropfen mit einer automatischen Mikropipette. Nachdem die Kationen mit einer 1% alkoholischen 2-Merkapto-5-anilino-1,3,4-thiodiazol-Lösung nachgewiesen wurden, berechnete man den *Rf*-Wert, wie aus Tabelle 2 ersichtlich.

---

[13] F. H. Pollard und J. F. Onice, „Chromatographic Method of Inorganic Analysis", Butterworths, London, 1953.

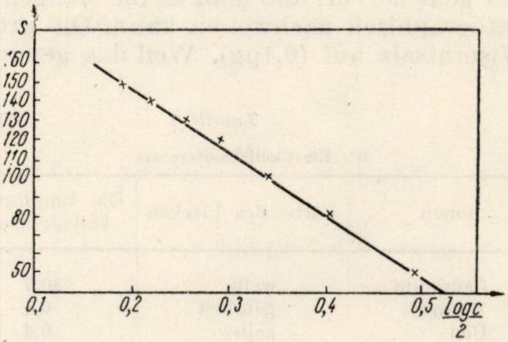


Abb. 1

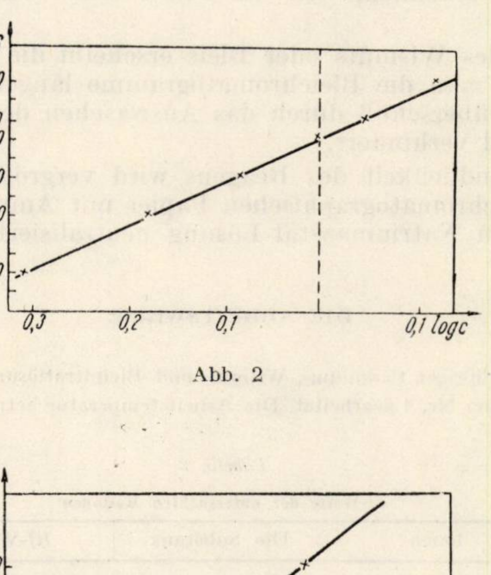


Abb. 2

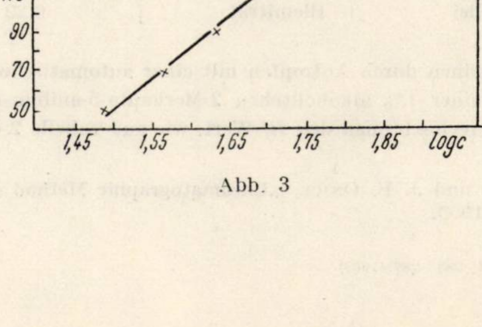


Abb. 3

HALBQUANTITATIVE BESTIMMUNGEN

Weil die Cadmium- und Blei-Merkaptide in verschiedenen Lösungen schwer löslich sind, erscheinen Schwierigkeiten bei ihrer quantitativen Bestimmung. Diese Chromatogramme können planimetrisch halbquantitativ gemessen werden.[14]

Unsere Bestimmungen bestätigen die Beziehung von R. B. Fischer:

$$S = k \log c$$

und zwar die Oberfläche (S), der chromatographischen Flecken ist verhältnisgleich mit dem Logarithmus der Konzentration der pipettierten Lösung (c) (Abb. 1, Abb. 2, Abb. 3).

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Man hat aus wäßrigen Lösungen Cadmium, Wismut und Blei auf Whatman Papier chromatographiert. Das benützte Lösungsmittel war eine Mischung von n-Butylalkohol, Säure und Wasser im Verhältnis 4 : 1 : 5. Wir wiesen diese Kationen mit 2-Merkapto-5-anilino-1,3,4-thiodiazol nach und bestimmten anschließend halbquantitativ planimetrische Messungen. Die benützte Apparatur war einfach und leicht herzustellen.

In folgenden Untersuchungen beabsichtigen wir die anderen Kationen zu chromatographieren und quantitativ zu bestimmen. Für die Kationen, welche in verschiedenen Lösungsmitteln lösliche Merkaptide bilden, nehmen wir uns vor, Trennung und quantitative Bestimmungsverfahren auszuarbeiten, welche wir nachher in der Analyse der Medikamente anzuwenden gedenken.

---

[14] I. Krasz und M. Orban, *Magyar Kém. Folyoirat*, **63**, 493 (1963).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 283–287 (1966)

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1963

PRINTED IN ROMANIA

1966 JUN 1

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

D. PURDELA şi R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

VOINEA MARINESCU et collab., **Catecolaminele, Biologie-Patologie** (Les catécholamines), 1965, 473 p., 39 lei.

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), vol. I, 1964, 747 p. +4 planches, 41 lei ; IIe vol., 1965, 2009 p., 1 pl., 56 lei.

KAZIMIERZ GUMIŃSKI, **Termodinamica proceselor ireversibile** (Thermodynamique des processus irréversibles), traduit du polonais, 1964, 133 p., 6,50 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), 1964, 578 p., 35 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois de Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor organice** (Introduction à la chimie des cycles organiques), 1960, 339 p., 16 lei (épuisé).

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂŞCUŢIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

C. D. NENIŢESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 3,65 lei (épuisé).

G. A. RĂDULESCU, **Proprietăţile ţiţeiurilor româneşti** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 1961, 357 p. + 9 pl., 19,90 lei (épuisé).

I. REICHEL, **Technologia coloranţilor antrachinonici** (Technologie des colorants anthraquinoniques), 1961, 440 p. + 3 pl., 21,50 lei (épuisé).

⁂ **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24.–27. September 1961)**, 1963, 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. „Informaţia" – c. 5205

43426

Lei 12.—

F 1103

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 11
N° 3
Mars 1966

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA REPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

11, 289–444 (1966), Bucarest

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Collège de rédaction :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, M. IONESCU et CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, et Pr G. OSTROGOVICH.

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Le prix d'un abonnement est de 144 lei.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction : 23, str. Dumbrava Roșie, Bucarest 9, Roumanie.

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Tome 11, N° 3 Mars 1966

Page

I. G. MURGULESCU, E. SEGAL and D. FĂTU, Kinetics of the thermal decomposition of complex amines. V 291–298

I. G. MURGULESCU and M. VASS, Gas adsorption on metallic films. The surface potential in the oxygen-copper system 299–304

S. STERNBERG, C. HERDLICKA and M. TERZI, Electromotive forces on the electrolysis of fused salt mixtures $PbBr_2 + PbCl_2$, $KBr + KCl$, $NaBr + NaCl$ 305–314

J. ZSAKÓ, Berechnung von Bildungskonstanten der Komplexe aus spektrophotometrischen Daten. Eine Weiterentwicklung der Methode von Jazimirskij 315–320

RALUCA RIPAN et VIOREL SĂCELEAN, Combinaisons complexes de l'ion d'uranyle avec 2,2'-dipyridyle, 1,10-phénantroline et les acides *o*-, *m*- et *p*-aminobenzoïques 321–326

P. SPACU, ELENA ANTONESCU and SILVIA PLOŞTINARU, Compounds of rare earths with saccharic acid 327–334

ILEANA LUKÁCS, CONSTANŢA STRUSIEVICI, EDITH WEISSMAN and CANDIN LITEANU, Vanadates. IX. Conductometric study of the V_2O_5–$AgVO_3$ system 335–341

MARGARETA P. PONI, MARCEL BOSTAN et NICOLAE IORGA, Sels complexes de l'acide 5-nitrobarbiturique. IV. Complexes de l'acide 5-nitrobarbiturique avec le lanthane et les bases du groupe de la pyridine 343–348

D. NEGOIU and D. CIOMÂRTAN, Röntgenographic study of $MnBr_2[OP(Ph)_3]_2$ 349–355

I. V. NICOLESCU, A. POPESCU, A. IONESCU et L. BĂRBAT, La conductivité électrique du système catalytique $NiO-Al_2O_3$ avec adjonction d'oxyde de lithium 357–362

I. V. NICOLESCU, M. SPINZI, MARIA GRUIA, A. PAPIA, VIOLETA DUMITRESCU, H. G. VIEWEG, S. NOWAK and H. G. KÖNNECKE, Physico-chemical study of promoted chromia-alumina catalysts. II. Correlation between the surface chemistry, the electrical conductivity, the magnetic susceptibility and the activity of oxidized chromia-alumina catalysts with alkaline admixtures 363–382

FRANCISC HODOŞAN and ÁRPAD BALOGH, Steroids with modified sidechain. II. Bisnorcholane-22-yl thiazoles 383–391

NICOLAE BODOR and ALEXANDRU KÖVENDI, Structure and reactivity in the substituted nitrobenzene series. I. Kinetics and mechanism of the isonitrosation of nitro-alkylbenzenes in alkaline solution 393–404

Page

NICOLAE BODOR, LUDOVIC FEY and ALEXANDRU KÖVENDI, Structure and reactivity in the substituted nitrobenzene series. II. The effect of the structure of aliphatic side-chain on the isonitrosation of the nitro-alkylbenzenes and on the properties of the corresponding oximes resulted from this reaction . . . . 405 – 111

NICOLAE BODOR and ALEXANDRU KÖVENDI, Structure and reactivity in the substituted nitrobenzene series. III. The effect of *p*-substituents on the isonitrosation of the *o*-nitro-ethylbenzene . . . . 413—420

NICOLAE BODOR, LUDOVIC FEY and ALEXANDRU KÖVENDI, Structure and reactivity in the substituted nitrobenzene series. IV. The effect of *p*-substituents on the dissociation and polarographic reduction of the *o*-nitro-acetophenone-oxime . . . . 421 – 427

IOAN SIMITI and LIDIA PROINOV, The synthesis of some 2-anilino-5-chloromethyl- and 2-anilino-5-formyl-1,3,4-thiodiazoles. VI . . . . 429 – 440

P. I. BEBEŞEL et C. N. ŢURCANU, La préparation du manganèse-54 d'une grande activité spécifique à partir du fer irradié en réacteur . . . . 441 – 444

Rev. Roumaine Chim. **11, 289 – 444 (1966),** Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 291–298 (1966)

KINETICS OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF COMPLEX AMINES. V

I. G. MURGULESCU, E. SEGAL and D. FĂTU
University of Bucharest, Laboratory of Physical Chemistry

Received July 22, 1965

The kinetic parameters of the decomposition of some nickel (II) chloride and rhodanide compounds with ammonia and pyridine have been estimated from thermogravimetric data, by means of the Freeman-Carroll and Coats-Redfern methods. The values obtained by both methods are in satisfactory agreement.

In a former paper[1] we have shown the results obtained by the estimation of kinetic parameters of the decomposition of nickel (II) chloride hexammine from thermogravimetric data. The latter have been analysed only by means of the Freeman-Carroll[2] method, which is not too exact with regard to the value of heating rate and to the linear character of the temperature evolution in time. For the comparison of results we have chosen another method worked out by Coats and Redfern[3] which requires low heating rates and the use of small quantities of substances, so as to ensure a linear growth of temperature in time. In the present paper, the study of the decomposition kinetics of nickel (II) chloride hexammine from thermogravimetric data has been resumed by means of this method. We have further iinvestigated the decomposition kinetics of the nickel (II) chloride monopyridine complex to nickel (II) chloride, as well as the decomposition of the tetrapyridine complex of nickel (II) rhodanide. The analysis of experimental data has been made by both methods and the results have been compared.

According to the Freeman-Carroll method, the graphical representation of the ratio $\dfrac{\Delta \log \dfrac{dw}{dt}}{\Delta \log w_r}$, $\left(\dfrac{dw}{dt}\right)$ being the elimination ratio of th volatile component, w_r the quantity of the volatile component which has, not been eliminated, corresponding to the moment of the rate estimation, and Δ a difference operator as a function of $\dfrac{\Delta(T^{-1})}{\Delta \log w_r}$, T being the absolute temperature, leads to a line whose slope permits the estimation of the activation energy, the reaction order being given by its intercept.

---

[1] I. G. Murgulescu and E. Segal, *Rev. Chim. Acad. Bucarest*, **8**, 51 (1963).

[2] E. S. Freeman and B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).

[3] A. W. Coats and J. P. Redfern, *Nature*, **201**, 68 (1964).

According to the Coats-Redfern method, the reaction order is determined by successive tests, the best fitting value being chosen so that $-\log\left[\left(\dfrac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2\,(1-n)}\right)\right]$ as a function of the reciprocal values of absolute temperature should lead to a straight line, (n representing the order of reaction, and α the degree of decomposition of the substance). In case that n has a value equal to the unit, instead of the above expression we should use the expression $-\log\left[-\dfrac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$. The shape of the obtained line permits the estimation of the activation energy E, and from the intercept having the significance $\log\left[\dfrac{A\alpha\, R}{a\, E}\left(1-\dfrac{2\,RT}{E}\right)\right]$ we can estimate the preexponential factor, the heating rate a being obtained by means of the temperature-time plot. The preexponential factor thus obtained A_α has the dimensions $[T]^{-1}$, $[T]$ representing the dimensional notation for time. According to the fundamental kinetic equation

$$\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t} = A_w\,\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}\,w_r^n \tag{1}$$

the A_w coefficient has the dimensions $[M]^{-(n-1)}$. $[T]^{-1}$, $[M]$ being the dimensional notation for mass. The relation between A_w and A_α can be established in the following way: the ratio between the reaction rates expressed as $\dfrac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t}$ and $\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}$ is given by the formula:

$$\frac{\dfrac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t}}{\dfrac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}} = \frac{k_w}{k_\alpha}\left(\frac{w_c-w}{1-\alpha}\right)^n \tag{2}$$

where k_w and k_α are the corresponding kinetic constants of the two ways of expressing the reaction rate. The value of α is given by the formula:

$$\alpha = \frac{w}{w_c} \tag{3}$$

where w_c represents the quantity of the volatile component that can be eliminated from the reaction. By introducing into the equation (2) the obtained value of α, we obtain:

$$\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}\alpha} = \frac{k_w}{k_\alpha}\,w_c^n \tag{4}$$

on the other hand

$$\frac{w_c - w}{w_c} = 1 - \alpha \tag{5}$$

thus

$$\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}\alpha} = w_c \tag{6}$$

By comparing equations (4) and (6) it results:

$$\frac{k_w}{k_\alpha} = w_c^{1-n} \tag{7}$$

Since by definition

and

$$k_w = A_w\, \mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}} \tag{8}$$

$$k_\alpha = A_\alpha\, \mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}} \tag{9}$$

by substituting these values in equation (7) it results:

$$A_w = A_\alpha\, w_c^{1-n} \tag{10}$$

which gives exactly the relation between A_w and A_α.

EXPERIMENTAL

The substances used were:

— nickel (II) chloride hexammine $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ Serva product

— monopyridinic complex of nickel (II) chloride $NiPyCl_2$

— tetrapyridinic complex of nickel II rhodanide $NiPy_4(SCN)_2$ synthesized and analysed according to methods described in literature.[4,5]

The substances have been crushed and sieved granules of a diameter between 0.1 and 0.09 mm being retained.

The thermogravimetric (TG), derivative thermogravimetric (DTG), and temperature (T) curves needed for the kinetic study have been simultaneously recorded by means of a MOM (Budapest), Paulik-Paulik-Erdey type derivatograph.

RESULTS AND DISCUSSIONS

1. *Decomposition of nickel (II) chloride hexammine*

The decomposition process of nickel (II) chloride hexammine (fig. 1) at low rate (2°/min) takes place in the following stages:

$$[Ni(NH_3)_6]\ Cl_2(s) \rightarrow [Ni(NH_3)_2]\ Cl_2(s) + 4\,NH_3(g) \tag{I}$$

$$[Ni(NH_3)_2]\ Cl_2(s) \rightarrow [Ni(NH_3)_{1/2}]\,Cl_2(s) + 3/2\,NH_3(g) \tag{II}$$

$$[Ni(NH_3)_{1/2}]\,Cl_2(s) \rightarrow NiCl_2(s) + 1/2\,NH_3(g) \tag{III}$$

---

[4] F. Reitzenstein, *Z. anorg. allg. Chem.*, **11**, 254 (1896).

[5] G. Spacu, *Bul. soc. științe, Cluj*, **1**, 314, (1922); G. Spacu and J. Dick, *Z. analyt. Chem.*, **71**, 442 (1922).

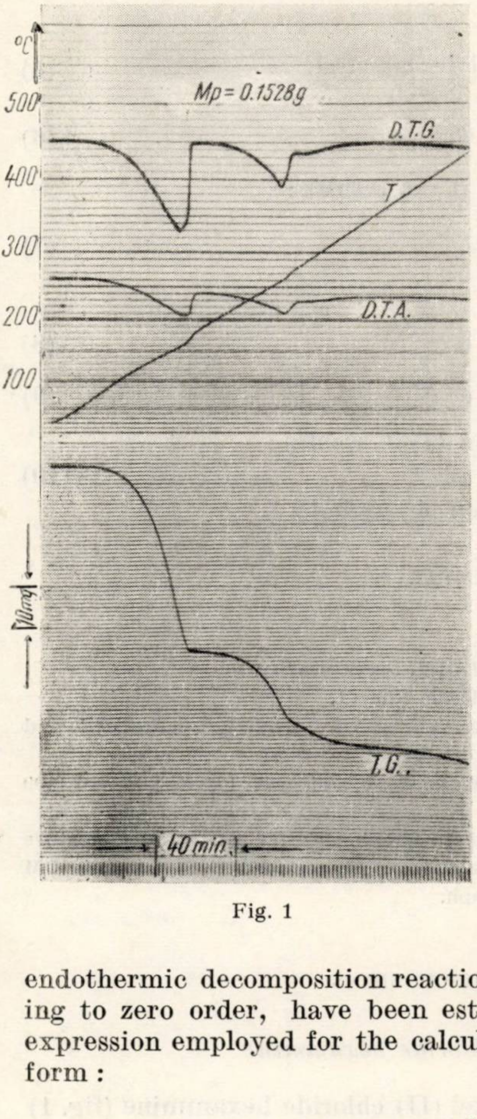


Fig. 1

If process I is also met at high heating rate, the II and III processes are specific for low heating rate. The existence of the compound $[Ni(NH_3)_{1/2}]Cl_2$ has been verified by chemical analysis as well as by an analysis through Debye-Sherer diagrams. The Debygrams of this compound are totally different from that of a $[Ni(NH_3)]Cl_2$ complex obtained as an intermediate product of nickel (II) chloride hexammine decomposition at high heating rate (~10° /min).

In figures 2 and 3, the Coats-Redfern lines for reactions (I) and (II) are given. Their values for the obtaining of kinetic parameters have led to the following results:

For reaction (I):

$m_p = 0.1528$ g
$w_c = 0.0450$ g
$n = 0$
$E = 14\,400$ cal/mole
$A_w = 1.1 \times 10^3$ g. s^{-1}

For reaction (II):

$m_p = 0.1078$ g
$w_c = 0.0152$ g
$n = 1$
$E = 37\,000$ cal/mole
$A_w = 1.2 \times 10^9$ s^{-1}

The kinetic molecular significance of preexponential factors for endothermic decomposition reactions in solid-gaseous systems corresponding to zero order, have been established in a preceding paper.[6] The expression employed for the calculation of the former has the following form:

$$A_w = \frac{1}{\beta} l^2 \nu \frac{9a}{r^2} \tag{11}$$

where β is the ratio between the quantity of the volatile component which can be eliminated in the reaction and the quantity of powder submitted to decomposition, l is a distance which is approximated with the medium value of the lattice constant (10Å), ν represents the vibration frequency of the volatile component molecules in the lattice, usually estimated at $\nu = 6 \times 10^{12}\ \mathrm{s}^{-1}$, and r is the medium radius of the crystalline granules. The value calculated for the preexponential factor of the reaction (I) according to formula (11) is $4.46 \times 10^3\ \mathrm{g.s}^{-1}$ in satisfactory accordance with the value experimentally determined, taking into account the calculation approximations and experimental errors.

---

[6] I. G. Murgulescu and E. Segal, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 307 (1965).

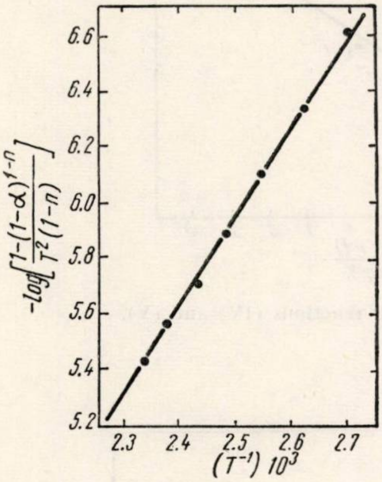


Fig. 2.

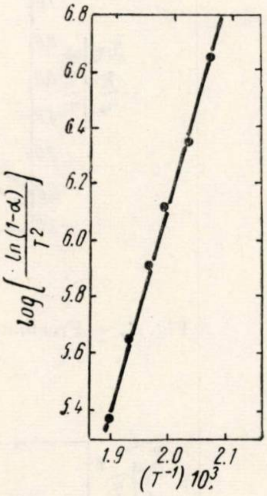


Fig. 3.

2. *Decomposition of the monopyridinic complex of nickel (II) chloride*

The decomposition takes place in two stages corresponding to the reactions :

$$\mathrm{NiPyCl_2(s)} \rightarrow \mathrm{NiPy_{2/3}Cl_2(s)} + 1/3\ \mathrm{Py(g)} \qquad \text{(IV)}$$
$$\mathrm{NiPy_{2/3}Cl_2(s)} \rightarrow \mathrm{NiCl_2(s)} + 2/3\ \mathrm{Py(g)} \qquad \text{(V)}$$

As the temperature-time curve of the diagram obtained at high heating rate (~10° /min) was practically linear, the same diagram has been used for organizing the data, by both methods. The Freeman-Carroll and Coats-Redfern data are given in figures 4 and 5.

The following results have been obtained :

For reaction (IV)

$$m_p = 0.0545\ \mathrm{g}$$
$$w_c = 0.0068\ \mathrm{g}$$

Freeman-Carroll method
$n = 0$
$E = 62\,000$ cal/mole
$A_w = 5 \times 10^{18}$ g. s^{-1}

Coats-Redfern method
$n = 0$
$E = 56\,000$ cal/mole
$A_w = 3.72 \times 10^{17}$ g.s^{-1}

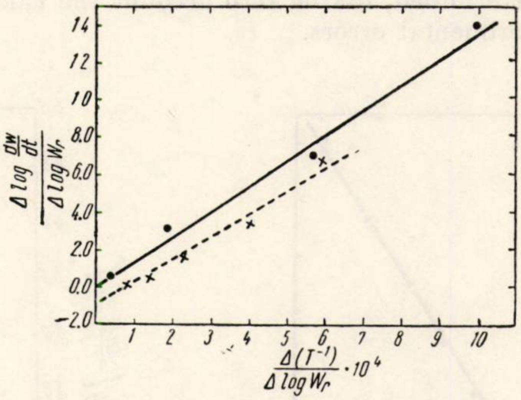


Fig. 4. — Freeman-Carroll lines for reactions (IV) and (V).

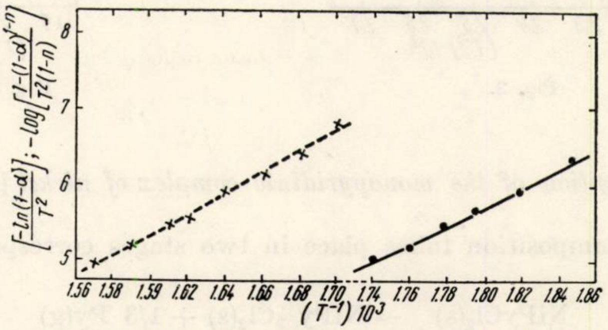


Fig. 5. — Coats-Redfern lines for reactions (IV) and (V).

For reaction (V)
$m_p = 0.0477$ g
$w_c = 0.0137$ g

Freeman-Carroll method
$n = 1$
$E = 67\,000$ cal/mole
$A_w = 5.92 \times 10^{21}$ s^{-1}

Coats-Redfern method
$n = 1$
$E = 64\,000$ cal/mole
$A_w = 5.27 \times 10^{20}$ s^{-1}

3. *Decomposition of the tetrapyrilinic complex of nickel (II) rhodanide*

Unlike the analogous complex of nickel chloride, whose decomposition took place in four stages,[7] that of the tetrapyridinic complex of nickel (II) rhodanide complex takes place in two stages characterized by the reactions :

$$\mathrm{NiPy_4(SCN)_2(s) \rightarrow NiPy_2(SCN)_2(s) + 2Py(g)} \qquad \text{(VI)}$$

$$\mathrm{NiPy_2(SCN)_2(s) \rightarrow Ni(SCN)_2\ (s) + 2Py(g)} \qquad \text{(VII)}$$

The decomposition derivatograms at high heating rate (10°/min) and low-heating rate ($\sim 2°$/min) have been traced and worked out by the Freeman-Carroll and Coats-Redfern methods (fig. 6 and 7).

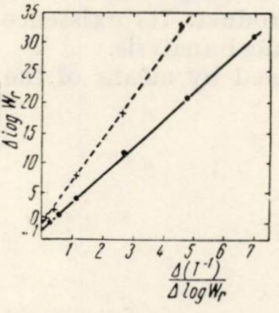


Fig. 6. — Freeman-Carroll lines for reactions (VI) and (VII).

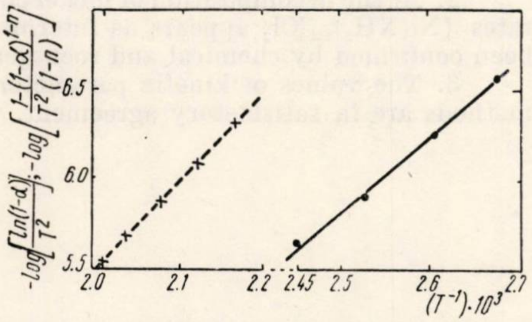


Fig. 7. — Coats-Redfern lines for reactions (VI) and (VII).

The results obtained are the following :

For reaction (VI)

Freeman-Carroll method	Coats-Redfern method
$m_p = 0.1086$ g	$m_p = 0.1042$ g
$w_c = 0.0350$ g	$w_c = 0.0335$ g
$n = 0$	$n = 0$
$E = 20000$ cal/mole	$E = 20000$ cal/mole
$A_w = 1.33 \times 10^6$ g. s^{-1}	$A_w = 1.91 \times 10^7$ g. s^{-1}

For reaction (VII)

$m_p = 0.0736$ g	$m_p = 0.0707$ g
$w_c = 0.0350$ g	$w_c = 0.0335$ g
$n = 1$	$n = 1$
$E = 27000$ cal/mole	$E = 23000$ cal/mole
$A_w = 1.1 \times 10^8$ s^{-1}	$A_w = 7.9 \times 10^9$ s^{-1}

---

[7] I. G. Murgulescu, E. Segal and D. Fătu, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 2677 (1965).

The calculation of the preexponential factor of reaction (VI) by means of formula (11) leads to the value 3×10^3 g s^{-1}. The difference from the experimental value is due to the fact that the dimensions of the crystalline granules used are apparent, the granules being actually conglomerates of particles of smaller sizes which, if known, would lead to a higher value of the preexponential factor, in accordance with the experimental data.

CONCLUSIONS

1. The kinetic parameters of the decomposition of nickel chloride hexammine, of nickel (II) chloride monopyridinic complex and of nickel (II) rhodanide tetrapyridinic complex have been estimated by means of the Freemann-Carroll and Coats-Redfern methods.

2. At the decomposition of nickel chloride hexammine at low heating rates $[Ni(NH_3)_{1/2}]Cl_2$ appears as intermediate product. Its existence has been confirmed by chemical and roentgenographical analysis.

3. The values of kinetic parameters obtained by means of the two methods are in satisfactory agreement.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 299–304 (1966)

GAS ADSORPTION ON METALLIC FILMS. THE SURFACE POTENTIAL IN THE OXYGEN-COPPER SYSTEM

I. G. MURGULESCU and M. VASS

Institute of Physical Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest

Received July 29, 1965

In our previous communication [1] the results concerning the surface potential variation due to the oxygen adsorption on copper films obtained at 25° were given. In the present paper, the oxygen adsorption is followed on copper films obtained at − 196° and sintered at 80°.

Some references [2–4] concerning the oxygen adsorption on copper films are given by literature. The surface potential variation due to the oxygen adsorption was studied by Mignolet [5] and recently by Roberts and Quinn. [6]

EXPERIMENTAL

In order to observe the surface potential changes, the method of the space charge limited diode was used. At first, a cell of the type described by Mignolet [7] in his adsorption study on metallic films was used. The evaporator for the copper volatilization consisted of a small molybdenum wire basket, placed at the lower part of the cell. Thus the films obtained were not uniform and, when degassing the copper, the cell walls were affected by the impurities. That is why we have designed another cell model (fig. 1), in which we also benefited by Mignolet's suggestion [7] allowing elimination of the bath temperature effect on the measurements (by thermostating the support conductors of the emitter).

[1] I. G. Murgulescu and M. Vass, National Conference on Chemistry, Jassy (May 1964).

[2] C. C. Evans and J. W. Mitchell, *Discuss. Faraday Soc.*, **8**, (1950).

[3] C. C. Evans and J. W. Mitchell, "Structure and Properties of thin Films", John Wiley, New York, 1959, p. 263.

[4] S. Tunaku, *Rev. Fac. Sci. Univ. Istambul*, **216**, 277 (1956).

[5] F. Bloyert, L. D. Or and J. Mignolet, *J. Chim. Phys.*, **54**, 53 (1957).

[6] C. M. Quinn and M. W. Roberts, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 899 (1964).

[7] J. C. P. Mignolet, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, **74**, 685 (1955).

The emitter consists of a tungsten wire (∅ 0.07 mm) spiral, welded to tungsten conductors (∅ 1 mm). A water stream at 25° from an ultrathermostate, is circulated around these conductors. The anode contact is made of a platinum foil (0.05 mm) soldered against the cell wall. The evaporator is a small molybdenum wire (∅ 0.3 mm) welded to tungsten conductors (∅ 1 mm) and carrying a small copper bed. The basket is placed under a glass bell supported by the s screen, which helps to degas the copper under the best conditions, without defiling the cell walls. Moreover, owing to this glass bell, the cathode-anode space does not contain any free metal conductors capable to produce a grid effect which must be avoided. The microcell MC for measuring the film resistance during its formation and sintering, consists of a flat bottom test tube to which two platinum foil electrodes, 0.05 mm, are soldered, which in turn are soldered to a tungsten wire (∅ 1 mm). Afterwards, the electrodes are all cleaned by electrolysis in NaOH, in an a.c. and then cleansed with distilled water.

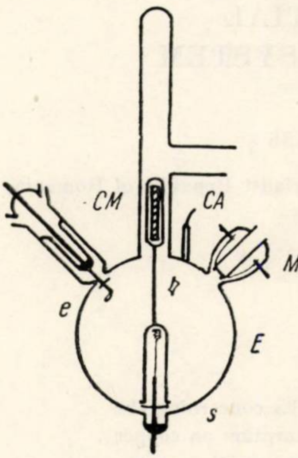


Fig. 1. — The working cell: *e*, emitter; *E*, evaporator; *CM*, magnetically controlled bell; *CA*, anode contact; *MC*, microcell for measuring the film electric resistance; *s*, screens.

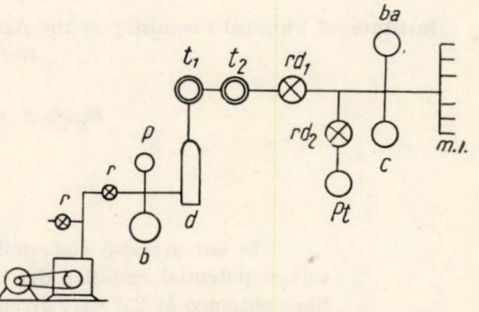


Fig. 2. — The very high vacuum device: *Pr*, rotating pump; *r*, grease taps; *b*, glass receiver; *P*, Piran gauge; *t*₁, *t*₂, liquid nitrogen trap; *rd*, glass greaseless taps; *Pt*, titanium pump; *c*, cell; *ba*, Bayard-Alpert gauge; *m. i*, micro-introductor.

The cell is welded to a very high vacuum device (fig. 2), consisting of a mechanical pump, a mercury diffusion pump, liquid nitrogen traps, greaseless glass taps, an ionic titanium Comşa [8] type pump, and an oxygen-introducting system, without any mercury cut-offs. This system consists of a series of phials, oxygen filled and flame sealed, and then smashed one by one by means of a magnetic hammer. The oxygen for filling the phials was prepared in another vacuum device (1×10^{-5}torr) by decomposing $KMnO_4$ (purified by reiterated crystallizations), thoroughly degassed, then passed over a quantity of KOH and, finally over a liquid nitrogen trap. The copper used was spectroscopically pure (from Johnson & Matthey). The pressure was measured by a Bayard-Alpert gauge manufactured by Leybold.

The electric circuit is similar to that used by Pritchard and Tompkins. [9] The anode circuit contains a galvanometer (6×10^{-10} A/mm) critically damped for quick responses, as well as a potentiometer allowing to apply a known retarding potential.

The work method : when everything assembled, the vacuum of the equipment is carried on up to about 1×10^{-6} torr. The metallic parts undergo a preliminary degassing. Then the equipment is degassed in an oven, including T_2, at a temperature below 400° (since Leybold gauge does not allow higher temperatures) during 6 – 8 hours; besides, the copper evaporator is heated at temperatures lower than that of the copper melting. If after this operation the installation is isolated by means of Rd_1, the pressure maintains its value of about 1×10^{-7} for a long time. At this moment, an amount of titanium is evaporated in the ionic pump and the ionic pumping is started. After 2 – 3 hours, the pressure drops down to $1 \times 10^{-8} - 5 \times 10^{-9}$ torr. The copper source degassing is continued until a slow rising of the temperature yields a small copper evaporation on the bell walls, while the pressure remains unchanged. The cell is now immersed in liquid nitrogen, the emitter filament is heated, the bell is lifted and the evaporation is started at a constant rate.

---

[8] G. Comşa and B. Iosifescu, *Studii şi Cercetări Fiz.*, **2**, 435 (1961).

[9] J. Pritchard and F. C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 540 (1960).

During the evaporation, the electrical resistance of the deposited copper films is controlled.

Then sintering at 80° during 7 – 10 min, and thermostating at work temperature follow.

The current-voltage characteristic is plotted for the clean copper surface. A gas amount is introduced – by smashing a phial and a new characteristic is plotted. The operation is reiterated until the pressure within the enclosure reaches about 1×10^{-4} torr. The surface potential variation is directly deduced from the translation of the characteristics along the voltage axis. The measurement precision is ± 0.01 V.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The physical state of the film. The introduction into the working cell of the device for the measurement of the film electrical resistance affords to obtain films of approximately constant thickness in all our experiments, by stopping the evaporation to a stage corresponding to the same resistance value. The resistance estimations resulting from this quantity value as well as from the amount of the evaporated copper lead to thicknesses of about 150 – 200 Å. The sintering at about 80° as well as the average evaporation speeds of 15 – 20 Å/min, yield, as it has already been shown[10] (in the case of silver) the formation of an homogeneous, continuous, plan-parallel and crystalline layer. As a matter of fact, the variation curve of the film resistance throughout its forming and sintering (fig. 3) shows a minimum which subsists even at 95°.

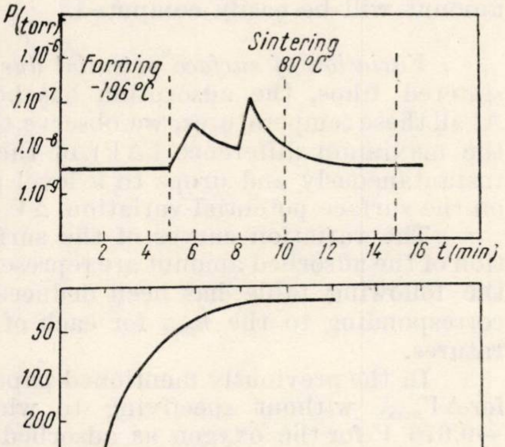


Fig. 3. – Pressure and resistance variation during the formation of the film.

---

[10] R. Grigorovici, N. Croitoru and A. Devenyi, *Studii şi Cercetări Fizică*, **11**, 897 (1960).

As to the crystalline orientation, under these conditions, there are evidences[11, 12] that the film would rather expose its face (100).

The state of the film surface. In figure 3, the pressure variation in the working enclosure is shown during the layer formation and stabilization. It is to be remarked that after the liquid nitrogen vessel is removed at about 25° from the cell, the pressure grows up to about 5×10^{-8} torr, then goes down to 2×10^{-8} torr, and rises again abruptly to 2×10^{-7} torr for the interval of 30—45 s., when the temperature has reached 80°, and lastly goes down again within 5 minutes, to 5×10^{-9} torr. Assuming that the pressure variation is due to the releasing of the gases, condensable at — 196°, and considering the most unfavourable case, when all these contaminants would be readsorbed on the surface (although the ionic pump operates at a sorption speed of 2 l/s. at 10^{-7} torr), and taking into account the large area of the films (about 140 cm^2-geometrically), these could reach at most a ratio of 3×10^{-5} gas atoms/copper atoms. We may therefore admit that the copper surface obtained is practically free from contaminations that could hinder the adsorption. On the other hand, by taking into account the manner in which sintering takes place, we may admit that the surface is a smooth, crystalline one with a roughness factor of about 1. The actual value may be slightly higher than the geometrically estimated one, because the glass surface is not uniform.

Computation of n. The number of the introduced molecules being known and the residual pressure being noted every time, the adsorbed amount will be easily computed.

Variation of surface potential due to n. After having obtained clean, sintered films, the adsorption has been ascertained at —196°, 0° and 25°. At all these temperatures, we observe that, for a given amount introduced, the maximum difference (ΔV) of the surface potential appears in fact instantaneously and drops to a level (fig. 4). The effect of the pumping on the surface potential variation ΔV as a function of time is also shown.

The variation curves of the surface potential difference as a function of the adsorbed amount are represented in figure 5. From these graphs, the following table has been deduced, which gives the value of $\Delta V_{\max}$, corresponding to the $n_{\max}$ for each of the three above-mentioned temperatures.

In the previously mentioned papers[4, 5] the following values are given for $\Delta V_{\max}$, without specifying to which values of n they correspond: —0.676 V for the oxygen as adsorbed at —196° on films deposited at this temperature but not sintered; — 0.296 V for the oxygen as adsorbed at 25° on films deposited at the same temperature. In a more recent paper,[5] the value of — 0.55 V is given for the oxygen adsorbed at —196°, on films sintered at 50°.

---

[11] J. Pritchard, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 437 (1963).

[12] G. A. Basset, J. W. Menter and D. W. Pashley "Structures and Prop. of Thin Films", John Wiley, New York, 1959.

Table 1

	$-196°C$	$0°C$	$25°C$
$\Delta V_{\max}$ (volts)	-0.32	-0.56	-0.52
$n_{\max}(\times 10^{15})$	50	1.5	2.5

Our results differ especially at $-196°$, for which we give $\Delta V_{\max} = 0.32$ V. Taking into account the working conditions in the mentioned papers (depositing of the film at about 1×10^{-7} torr while during sintering the pressure increases to 1×10^{-5} torr), our conditions are better (depositing at 5×10^{-9} torr and sintering at $1.5-2 \times 10^{-7}$ torr during a minute). It is difficult to admit Mignolet's interpretation that, at 25° the value of -0.296 V would prove the existence of an oxygen layer chemisorbed on a solution of oxygen in copper or even of a layer of CuO_2 chemisorbed on a solution of oxygen in copper.

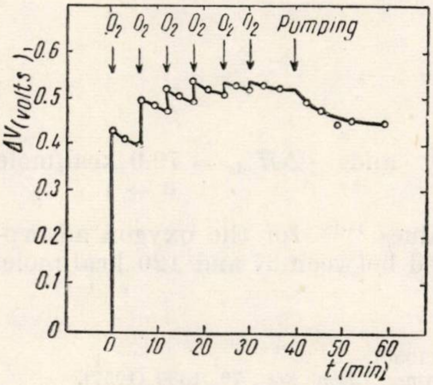


Fig. 4. — Surface potential variation as a function of time.

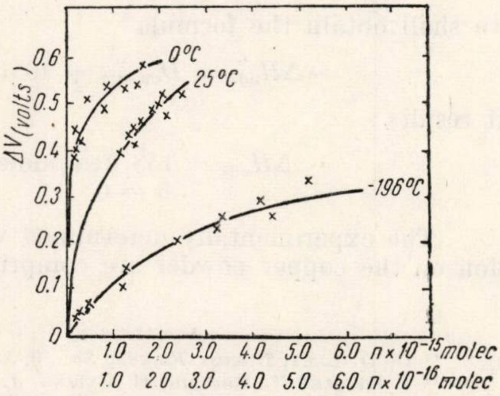


Fig. 5. — Surface potential variation as a function of n (number of the adsorbed molecules).

Estimation of the heat due to adsorption

From

$$\Delta V_{\max} = 4\pi\, 300\, n\, \mu$$

we shall deduce

$$\mu = 1.8\ D \qquad \text{and} \qquad \mu = 1.1\ D$$

$$\theta \to 0 \qquad\qquad 0 \to 1$$

where μ is the dipole moment of the copper oxygen bond. By means of Eley's[13] and Higuchi's[14] hypothesis, by which

$$-\Delta H_{\text{ads}} = 2\, D_{\text{Cu-O}} - D_{\text{O}_2}$$

where

$$D_{\text{Cu-O}} = \frac{1}{2}\,(D_{\text{Cu-Cu}} - D_{\text{O}_2}) + 23\,(\chi_{\text{O}_2} - \chi_{\text{Cu}})^2$$

$$D_{\text{Cu-Cu}} = \frac{1}{6}\,\lambda_{\text{Cu}} = 13.5 \text{ kcal}^{15}$$

and with the notations

λ — sublimation heat,
$\chi_{\text{O}_2}, \chi_{\text{Cu}}$ — electronegativities according to Pauling,
— difference $\chi_{\text{O}_2} - \chi_{\text{Cu}} = \mu$,

we shall obtain the formula

$$-\Delta H_{\text{ads}} = D_{\text{Cu-Cu}} + 46\,\mu^2$$

It results :

$$-\Delta H_{\underset{\theta \to 0}{\text{ads}}} = 153 \text{ kcal/mole} \quad \text{and} \quad \Delta H_{\underset{0 \to 1}{\text{ads}}} = 79.9 \text{ kcal/mole}$$

The experimentally determined values[16-18] for the oxygen adsorption on the copper powder are comprised between 67 and 120 kcal/mole.

---

[13] D. D. Eley, *Discuss. Faraday Soc.*, **8**, 34 (1950).
[14] I. Higuchi, T. Ree and H. Eyring, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1330 (1957).
[15] G. C. Bond, "Catalysis by Metals", Academic Press, New York, 1962.
[16] F. S. Stone, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 195 (1953).
[17] J. I. Chessik and A. C. Zettelmayer, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1319 (1957).
[18] W. W. Russel and C. Bacon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 54 (1932).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 305–314 (1966)

ELECTROMOTIVE FORCES ON THE ELECTROLYSIS OF FUSED SALT MIXTURES
$PbBr_2 + PbCl_2$, $KBr + KCl$, $NaBr + NaCl$

S. STERNBERG, C. HERDLICKA and M. TERZI

Institute of Physical Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania

Received August 27, 1965

The back e.m.fs. of the simple fused salts $PbBr_2$, NaBr and KBr and of the fused salt mixtures $PbBr_2 + PbCl_2$, NaBr + NaCl and KBr + KCl have been determined. The e.m.fs. for pure salts have been computed from thermodynamical data. The back e.m.fs. of pure salts have been compared with those computed thermodynamically or measured from formation cells. Good agreement with experimental results have been obtained with Pb and Ag halides. In the case of alkali halides the back e.m.fs. are smaller than the reversible e.m.f. owing to the "depolarization" of the alkali electrode. The back e.m.fs. have been compared to the values computed using Nernst's relation and a good agreement has been found for the AgBr+ +AgCl and $PbBr_2+PbCl_2$ mixtures. Large deviations from the Nernst relation were found with KBr+KCl and NaBr+NaCl mixtures, and are ascribed to the interaction between the alkali metal and the melt.

The study of electrode processes shows an obvious gap between the electrochemistry of aqueous solutions and that of fused salts. For instance, even the existence of an overvoltage of activation in the discharge of simple ions, such as the ions of heavy metals or of halogens, is still an object of discussion. Similarly, the concentration overvoltage in the electrolysis of concentrated mixtures of fused salts has not been practically studied. This lagging is partly due to the difficulty of building up reversible reference electrodes in fused salts. As shown in previous papers, [1, 2] between the electrode to be measured and the "reference" electrode there are always significant currents. This difficulty could be averted to a large extent by comparing electromotive forces during polarization with the

---

[1] S. Sternberg and D. I. Marchidan, *Z. phys. Chem.* (*Leipzig*), **218**, 250 (1961).

[2] I. G. Murgulescu, S. Sternberg, L. Medintsev and C. Musteţea, *Electrochim. Acta*, **8**, 65 (1963).

reversible electromotive forces, computed thermodynamically. The "thermodynamic criterion" has been used earlier, but then only a rough agreement of 100...200 mV was sought. The decomposition voltages of fused salts were investigated in that way and it has been shown that they generally have values approaching the reversible e.m.f. During the last few years the electrochemical thermodynamics of fused salts has made a remarkable progress, so that the method may be taken up again with a much higher degree of precision. New experimental data referring to the thermodynamic activity make possible the extension of the method also to fused salt mixtures.

The polarisation voltage on the electrolysis of individual fused salts AgCl, AgBr, AgI and on the mixture AgBr + AgCl has been determined as shown in previous papers.[2, 3] In the present work the investigation has been extended to mixtures of $PbBr_2 + PbCl_2$, KBr + KCl and NaBr + NaCl.

For simple salts, the polarisation voltage has been compared with the reversible e.m.f. (E_{rev}) of the electrochemical cells of formation of the type

$$\mathrm{Me_I}\,|(\mathrm{Me_I})_m\,\mathrm{X}_p\,(1)\,|\,\mathrm{X_2(g)} \tag{I}$$

or with that computed from the isobaric free energy of the reaction :

$$m\ \mathrm{Me_I} + \frac{p}{2}\,\mathrm{X_2} = (\mathrm{Me_I})\,_m\mathrm{X}_p,$$

using the well-known relation

$$E_{rev} = -\frac{\Delta G}{nF} \tag{1}$$

In the case of mixtures, the difference $(E_p)_1 - (E_p)_0 = \Delta E_{pol}$ has been compared with ΔE_{Nernst} from the relation :

$$\Delta E_{Nernst} = E_1 - E_0 = -\frac{RT}{nF}\ln a \tag{2}$$

where

$(E_p)_0$ is the back electromotive force of the pure salt which is consumed during electrolysis, and a is the thermodynamic activity of the same salt. E_0 is the e.m.f. of the formation cell (I), and E_1 that of the formation cell

$$\mathrm{Me_I}\,|\,(\mathrm{Me\,_I})\,_m\mathrm{X}_p\,(x_1) + (\mathrm{Me\,_{II}})_{m'}\ \mathrm{X}_{p'}\,(x_2)\,|\,\mathrm{X_2} \tag{II}$$

$(E_p)_1$ is the back electromotive force of the mixture.

---

[3] S. Sternberg and L. Medintsev, *Rev. Chim. Acad. Bucarest*, **7**, 569 (1962).

EXPERIMENTAL PART

The measurements were effected with an oscillographic set-up similar to that used in a previous work.[3] The experiments were carried out in porcelain crucibles and Jena glass cells.

A cell similar to that shown in figure 1 was used for the mixture $PbBr_2+PbCl_2$. The cell was made of Jena glass with a 3...4 cm diameter and the electrodes, thermocouple and electrolyte were introduced in it. The cathode consisted of molten lead obtained electrolytically while the anode was a bar of spectral carbon 0.5 cm in diameter and an area of about 1 cm². A tungsten wire connected the cathode to the outer circuit.

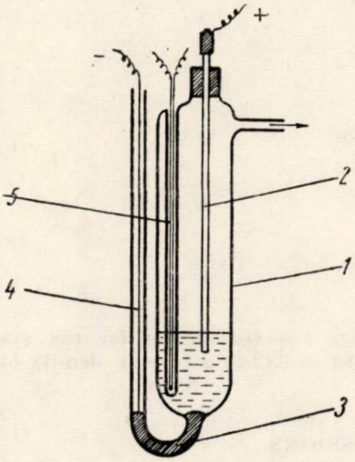


Fig. 1. — Electrolytic cell used for $PbBr_2 + PbCl_2$

1, Jena glass cell; *2*, Anode made from a bar of spectral carbon; *3*, Fused lead cathode; *4*, Tungsten wire; *5*, Thermocouple.

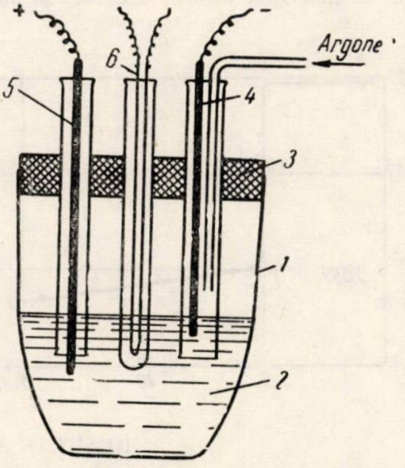


Fig. 2. — Electrolytic cell used for mixtures of alkaline halides

1, Porcelain crucible; *2*, Fused electrolyte; *3*, Cover; *4*, Cathode made of copper bar; *5*, Anode made of spectral carbon bar; *6*, Thermocouple.

The cell shown in figure 2 was used for the KBr + KCl and NaBr+NaCl mixtures. The cathode was a copper bar of 0.3 cm diameter introduced in a porcelain tube while the anode was a bar of spectral carbon. The cathode space was maintained in an argon atmosphere. The active areas of the cathode and anode have been the same in all the experiments. This condition had to be strictly complied with, in order to obtain reproducible results.

Temperatures were measured with a Pt-PtRh thermocouple, whose cold junction was kept at 0°.

The melt was subjected to a preliminary electrolysis during 45 minutes at a definite current density, then the current was switched off and by means of a ENo-1 cathode oscillograph with remanent trace, the back e.m.f. of the cell formed during the electrolysis was measured.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 305–314 (1966)

A typical oscillogram is illustrated in figure 3. The horizontal line AB represents the applied voltage (V), the segment BC represents the chemical voltage drop (IR) while the point C represents the back e.m.f. E_p [1,2] according to the relation :

$$V = E_p + IR$$

It has not been necessary in the present work to determine the segment BC.

In order to increase the sensitivity of the measurements, a part of the measured voltage was compensated by an e.m.f. of known magnitude. In this way the polarization voltage E_p could be measured with an accuracy of about 0.0015 V.

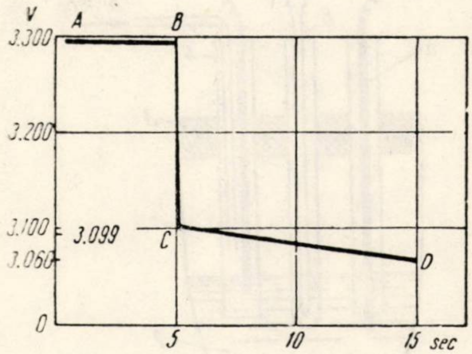


Fig. 3. — Oscillogram for the system KBr + KCl at a current density of 0.5 A/cm².

RESULTS AND DISCUSSIONS

a) *Individual fused salts.* Table 1 gives the polarization voltages of $PbBr_2$, KBr and NaBr and also those of AgCl, AgBr and Ag I reproduced from previous works.[1,2] The reversible e.m.f. computed by the authors from thermodynamical data or measured from formation cells are also reproduced.

The following relations were used for the computation of e.m.f. from thermodynamical data :

$$\Delta G^0_T = -\, 0.239\; n\; F\; E^0_T$$
$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T$$
$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \Sigma\int_{T'}^{T''} \Delta C_p\,\mathrm{d}T + \Sigma\Delta H^0_{\mathrm{transf.}}$$
$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \Sigma\int_{T'}^{T''} \frac{\Delta C_p}{T}\,\mathrm{d}T + \Sigma\Delta S^0_{\mathrm{transf.}}$$

where T' and T'' are the absolute temperatures given in table 2. The thermochemical data given in tables 2 and 3 are reproduced after O. Kubaschewski and E. L. Evans.[4]

---

[4] O. Kubaschewski and E. L. Evans, "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press, 1958.

Table 1

E.m.f. for simple salts cells

Salt	Temperature in °C	Current density in A/cm^2	E.M.F. from oscillograph measurements in V	E.M.F. from formation cells in V	E.M.F. computed from thermodynamical data in V
$PbBr_2$	450	0.1 0.5 1.5	1.070 1.076 1.076	1.062 [5]	1.063
KBr	745	0.1 0.5	3.085 3.099		3.237
NaBr	800	0.5 1.0	2.828 2.845		
	750	0.5	2.871 *)		3.027
AgCl	500	0.1 0.2 0.3 0.4	0.884 0.888 0.890 0.888	0.891	0.893
AgBr	500	0.1 0.4 1.0 2.0	0.782 0.784 0.785 0.782	0.7845	0.7826
AgI	625	0.1 0.4 1.0 2.0	0.550 0.552 0.551 0.550	0.544[6]	
	557		0.574	0.560	0.581[6]

*) The computed e.m.f. have been obtained with the help of the thermal coefficients of the e.m.f. given in [3], namely $\frac{dE}{dT} = 0.86$ mV/degree.

Table 2

Temperatures and enthalpies of transformation

Transformation	Transformation temperature in °K	Transformation enthalpies kcal/mole
$Br_{2(l)} \rightleftarrows Br_{2(g)}$	334	7.3 ± 0.1
$Pb_{(s)} \rightleftarrows Pb_{(l)}$	600	1.15 ± 0.03
$PbBr_{2(s)} \rightleftarrows PbBr_{2(l)}$	643	4.5
$Na_{(s)} \rightleftarrows Na_{(l)}$	370.8	$0.63 + 0.01$
$NaBr_{(s)} \rightleftarrows NaBr_{(l)}$	1023	6.10
$K_{(s)} \rightleftarrows K_{(l)}$	339.5	0.571 ± 0.005
$KBr_{(s)} \rightleftarrows KBr_{(l)}$	1013	6.10

---

[5] E. Salstrom and J. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 4641 and 4651 (1930).

[6] S. Sternberg, I. Dorian and I. Galasiu, *J. Chim. phys.*, **62**, 63 (1965).

Table 3

Thermochemical data

Substances	H^0_{298} kcal/mole	S^0_{298} cal/mole degree	Cp cal/mole degree
$Br_{2(l)}$		36.7 ± 0.4	17.1 (273−b. p.)
$Br_{2(g)}$			$9.04 - 3.07\ 10^5\ T^{-2}$ (298−1600)
$Pb_{(s)}$		15.5 ± 0.05	$5.63 + 2.33\ 10^{-3}\ T$ (298 − m.p.)
$Pb_{(l)}$			$7.75 - 0.74\ 10^{-3}\ T$ (m.p. − 1200)
$PbBr_{2(s)}$	$-66.3 + 1.0$	38.6 ± 0.5	$18.59 + 2.20\ 10^{-3}\ T$ (298 − m.p.)
$PbBr_{2(l)}$			27.60 (m.p. − 900)
$Na_{(s)}$		12.3 ± 0.05	$5.00 + 5.36\ 10^{-3}\ T$ (298 − m.p.)
$Na_{(l)}$			7.50 (m.p. − 500)
$NaBr_{(s)}$	-86.45 ± 0.4	20.0 ± 0.8	$11.87 + 2.10\ 10^{-3}\ T$ (298−550)
$K_{(s)}$		$15.3 + 0.2$	$6.04 + 3.12\ 10^{-3}\ T$ (298 − m. p.)
$K_{(l)}$			7.80 (m.p. − 600)
$KBr_{(s)}$	$-93.73 + 0.5$	$23.1 + 0.1$	$12.84 + 2.50\ 10^{-3}\ T$ $-2.84\ 10^5\ T^{-2}$ (600−1000)

It has been found that the back e.m.f. of $PbBr_2$ and of the silver halides is in good agreement with the reversible e.m.f. and also that in these mixtures the back e.m.f. is practically independent of the current density.

As it has been pointed out in previous papers[1, 2] these results prove that the activation overvoltage is negligible in fused halides both at the discharge of metals and at the discharge of halides on a carbon electrode.

A different behaviour is noticed in alkali halides. The polarization voltage is lower than the value computed from thermodynamical data and increases as a function of the current density. Since the halogene-carbon anode is the same as in the case of the Pb and Ag halides, it may be inferred that the "depolarization" which has been noticed is caused by the cathode process. It is very likely that owing to the intensive solving and vaporization of the alkali metal, no metal film is formed on the cathode and consequently the cathode potential is smaller than the reversible one.

b) *Fused salt mixtures*. The differences $(E_p)_1 - (E_p)_0 = \Delta E_{\text{pol}}$ for the three mixtures investigated in the present work and for the AgBr + + AgCl mixture investigated in a previous paper[3] are given in table 4. The differences ΔE_{Nernst} computed from relation (2) and the values

Table 4

E.m.f. for mixtures of fused salts

System	x_1	$\Delta E = -\frac{RT}{nF}\ln x_1$ in V	$\Delta E = -\frac{RT}{nF}\ln a_1$ in V	ΔE_{pol} in V
AgBr+AgCl 500°C	0.8	0.0148	0.0057	0.0055
	0.6	0.0340	0.016	0.0201
	0.4	0.0610	0.0350	0.0430
$PbBr_2+PbCl_2$ 450°C	0.6	0.015	0.024	0.029
	0.5	0.021	0.033	0.041
NaBr+NaCl 800°C	0.7	0.033	0.0306	0.077
	0.5	0.064	0.0595	0.096
	0.3	0.111	0.104	0.151
KBr+KCl 745°C	0.899	0.0093	0.0091	0.024
	0.799	0.0196	0.0187	0.045
	0.699	0.0314	0.0293	0.062
	0.598	0.0451	0.0414	0.084
	0.428	0.0744	0.0669	0.101
	0.297	0.1064	0.0951	0.160

computed from a simplified form of Nernst's relation are also given; the simplified relation is:

$$E_1 - E_0 = -\frac{RT}{nF}\ln\ x_1 \tag{3}$$

and is extensively used for computing the polarization voltages in industrial electrolysers. Thermodynamical activities as determined by measurements of the e.m.f. of the formation cells[5, 7] have been used for AgBr + + AgCl and $PbBr_2 + PbCl_2$ mixtures.

Similar data are not available for alkali halide mixtures since it is not possible to make reversible electrodes of the alkali metals. Thermodynamical activities were used in the case of the KBr + KCl mixture, and a relation established by H. Flood, I. Toguri and T. Førland[8] was applied when studying the chemical equilibrium of the reaction $KBr_{(l)} + HCl_{(g)} \rightleftharpoons KCl_{(l)} + HBr_{(g)}$, namely:

$$RT\ln\gamma_{KBr} = 530\ x^2_{KCl} \tag{4}$$

In the case of NaBr + NaCl mixture, the thermodynamical activities were used as determined by the authors[9] from the e.m.f. of concentration cells with quartz diaphragm.

---

[7] I. G. Murgulescu and D. I. Marchidan, *Rev. Chim. Acad. Bucarest*, **3**, 47 (1958).
[8] J. Toguri, H. Flood and T. Førland, *Acta Chim. Scand.*, **17**, 1502 (1963).
[9] S. Sternberg and C. Herdlicka, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 29–34 (1966).

In all the mixtures investigated, wide deviations of ΔE_{pol} from the simplified form of Nernst's relation (3) have been noticed.

The $AgBr + AgCl$ and $PbBr_2 + PbCl_2$ mixtures are in good agreement with Nernst's relation in which the activities are used (relation 2). It may be concluded that the activity of the ion Br^- in the pre-electrode space is the same as that in the volume of the solution and consequently the concentration overvoltage is negligible. An orientative calculation shall now be effected regarding the concentration overvoltages in concentrated solutions of fused salts. Let us consider a mixture of fused salts with a common ion $AB(x_1) + AC(x_2)$, where AB is the component used during electrolysis. When $x_1 \ll x_2$, the concentration overvoltage may take appreciable values. Let us however treat the problem for concentrated solutions of fused salts where x_1 is for instance greater than 0.2.

The concentration overvoltage is given, according to reference[10] by the relation (5)

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{-RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_d}\right) \tag{5}$$

where i_d is the limiting current which may be computed from the relation

$$i_d = \frac{nF\,Dc^\circ}{l} \tag{6}$$

where D is the diffusion coefficient, c° the concentration in the volume of the solution and l the thickness of the diffusion layer.

The computation shall now be performed for the $AgBr + AgCl$ mixture, the composition being $X_{AgBr} = 0.2$. The molecular volume of the mixture is 30 cm^3 and $c^\circ = 0.2/30$ moles/cm^3. The diffusion coefficients of cations in fused salts are of the magnitude order $10^{-4} \ldots 10^{-5}$ cm^2/sec.[11] As no diffusion coefficients of anions are to be found in the literature, a value approaching that of cations has been adopted:

$$D_{Br^-} = 2 \times 10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{sec}.$$

P. Drossbach and P. Petrick[12] have suggested for the thickness of the diffusion layer the value $1 = 10^{-3}$ cm. The limiting current becomes $i_d \cong 13$ A/cm^2. The max. current density in our experiments was $i = 0.25$ A/cm^2. A very small value was obtained for the concentration overvoltage at the temperature of 600° : $\eta_{\text{conc}} \cong 1.5$ mV, which is in good agreement with our experimental results. Even for current densities applied in industrial electrolysers the concentration overvoltage is small, e.g. for $i = 1$ A/cm^2, one obtains $\eta_{\text{conc}} \cong 6$ mV.

In alkali halide mixtures, as may be seen in table 4, ΔE_{pol} is considerably greater than ΔE_{Nernst}. In order to obtain additional information, supplementary experiments with the KBr + KCl mixture have been effected ; they are reported in table 5.

---

[10] A. N. FRUMKIN, V. S. BAGOSKI, D. A. IOFA and B. N. KABANOV, "Kinetika Elektrodnyh Protsesov", Moscow Univ., 1952, p. 66.

[11] I. K. DELIMARSKI and B. F. MARKOV, "Electrokhimia rasplavlennykh solei", Moscow, 1960, p. 313.

[12] P. DROSSBACH and P. PETRICK, *Z. Electrochem.*, **58**, 59 (1954).

Table 5

E.m.f. for the electrolysis of KBr + KCl mixture *versus* the current density and length of preliminary electrolysis

X_{KBr}	745°C						
	$i = 0.1$ A/cm²		$\tau = 0$	$i = 0.5$ A/cm²	$\tau = 0$	$i = 0.5$ A/cm²	$\tau = 10''$
	E_1	$E_1 - E_0$	$\overline{F}^E_{KBr}$	E_1	$E_1 - E_0$	E_1	$E_1 - E_0$
1	3.085	0	—	3.099	0	3.069	0
0.899	3.109	0.024	− 340				
0.799	3.130	0.045	− 582				
0.699	3.147	0.062	− 708	3.165	0.066	3.134	0.065
0.598	3.169	0.084	− 899				
0.498	3.186	0.101	− 927	3.209	0.109	3.176	0.103
0.398	3.218	0.133	−1216				
0.297	3.245	0.160	−1276	3.263	0.164	3.229	0.160

A first set of experiments was carried out with a current density of 0.1 A/cm², during the preliminary electrolysis and the e.m.f. was read immediately after switching off the current ($\tau = 0$).

The second set of measurements was effected of a current density of $i = 0.5$ A/cm² and $\tau = 0$, while at the last set the current density was $i = 0.5$ A/cm² and the e.m.f. was read 10 seconds after switching off the current. It may be seen that the e.m.f. are dependent on the experimental conditions and on time τ, but the differences ΔE_{pol} are practically the same in all the three sets. Since ΔE_{pol} does not depend on the experimental conditions, it may be inferred that also in the case of alkali halides mixtures the concentration overvoltage is small.

It should be mentioned that in halide mixtures with a common cation of the type investigated by the authors, concentration overvoltages may occur only at the anode. Gaseous bromine which is evolved at the anode stirs the anodic space and thus contributes to reduce the concentration overvoltage. The discrepancy between ΔE_{Nernst} and ΔE_{pol} in these mixtures could be explained in the following way :

If it is considered that the activity of the alkali metal in the pure salt and in the mixture is not the same, the difference $(E_p)_1 - (E_p)_0$ is expressed by the relation :

$$(E_p)_1 - (E_p)_0 = \frac{-RT}{F} \ln a_1 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Me},1}}{a_{\text{Me},0}} \tag{7}$$

where $a_{\text{Me},1}$ and $a_{\text{Me},0}$ represent the activity of the alkali metal in the mixture and in the pure salt. If on the copper cathode a film of alkali metal is formed,

$$a_{\text{Me},1} = a_{\text{Me},0} = 1$$

and relation (7) becomes equal to Nernst's relation.

It is well known however that alkali metals are highly soluble in their fused salts and therefore the condition stated above cannot be fulfilled, which explains the deviations from Nernst's relation.

The solubility curves of alkali metal-fused halide determined by M. A. Bredig and co-workers[13, 14] have shown that alkali metals are considerably more soluble in bromides than in chlorides. Therefore, by adding chloride to bromide, the solubility of the metal will be reduced. If we assume that the metal concentrations at the cathode, i. e. $x_{Me,1}$ and $x_{Me,0}$, are inversely proportional to their solubilities in the respective melts, that is :

$$\frac{a_{Me,1}}{a_{Me,0}} \approx \frac{x_{Me,1}}{x_{Me,0}} \approx \frac{L_{Me,0}}{L_{Me,1}}$$

it follows that $\frac{a_{Me,1}}{a_{Me,0}} > 1$ and $\Delta E_{pol} > \Delta E_{Nernst}$, which explains the experimental results obtained by the authors.

CONCLUSIONS

The polarization voltage of simple halides is practically equal to the reversible e.m.f. when a compact metallic deposit may be obtained on the cathode, such as is the case with silver or lead salts. When an alkali metal is deposited on the cathode, the polarization voltage is always smaller than the reversible e.m.f. owing to cathode depolarization. The activation overvoltage at the discharge of both metals and halogenes is negligible. The concentration overvoltage in concentrated solutions of fused salts is likewise negligible. The polarization voltage of halide mixtures may be estimated using Nernst's relation in the case of silver and lead salts.

In the case of alkali halide mixtures, Nernst's relation cannot be applied owing to the interaction between metal and melt.

The utility of the "thermodynamic criterion" for the study of electrode processes in fused salts has been proved. By comparing the polarization with the reversible e.m.f., certain characteristic phenomena occurring in the electrolysis of fused salts, such as the small values of the activation and concentration overvoltage and the interaction between metal and melt, have been emphasized.

---

[13] J. M. Johnson and M. A. Bredig, *J. Phys. Chem.*, **62**, 604 (1958).

[14] M. A. Bredig and H. R. Bronstein, *J. Phys. Chem.*, **64**, 64 (1960).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 315–320 (1966)

BERECHNUNG VON BILDUNGSKONSTANTEN DER KOMPLEXE AUS SPEKTROPHOTOMETRISCHEN DATEN.

EINE WEITERENTWICKLUNG DER METHODE VON JAZIMIRSKIJ

J. ZSAKÓ
Von der Chemischen Fakultät, „Babeş-Bolyai“ Universität Cluj

Eingegangen am 14. Juli 1965

Die Methode von Jazimirskij[1] wird verallgemeinert und weiterentwickelt, im Falle von Substitutionsreaktionen mit Gleichgewichtskonstanten (1). Es wurde für die Extinktion der Lösungen die allgemeine Formel (7) abgeleitet, in welcher Jazimirskijs Formel als Grenzfall enthalten ist. Man bildet nach Jazimirskijs Verfahren die Hilfsfunktionen (13) und (17), deren Grenzwert mit Gl. (14) und (18) in allgemeiner Form gegeben wird. Für die Ermittlung der Bildungskonstanten erhält man das Gleichungssystem (20), dessen Lösung man in Form der Determinante (21) gibt. Für die molaren Extinktionskoeffizienten der Komplexe wurde Formel (19) abgeleitet. Man gibt eine sukzessive Näherungsmethode für die Berechnnung der Bildungskonstanten, welche auf der Berechnung des Ligandenkonzentrationsverhältnisses *y*, bzw. der freien Ligandenkonzentration $[X]$ mit Hilfe der Gl. (22) bzw. (23) fußt.

K. B. Jazimirskij[1] gab eine Methode zur Ermittlung der Komplexbildungskonstanten, annehmend daß die Bildung nach der Gleichung

$$M + n\,A \rightleftarrows MA_n$$

erfolgt. In Wirklichkeit ist die Komplexbildung beinahe immer eine Substitutionsreaktion, gemäß Gleichung

$$MA_n + n\,X \rightleftarrows MX_n + n\,A$$

In diesem Ausdruck kann A ein Lösungsmittelmolekül, andere neutrale Moleküle, oder ein Ion bedeuten.

---

[1] K. B. Jazimirskij, *Zhur. Neorg. Khim.*, **1**, 2306 (1956).

Bei der stufenweisen Bildung von n Komplexen haben wir n Bildungskonstanten der Formen

$$K_1 = \frac{[MA_{n-1}X][A]}{[MA_n][X]}; \; K_2 = \frac{[MA_{n-2}X_2][A]^2}{[MA_n][X]^2}; \dots$$
$$\dots K_i = \frac{[MA_{n-i}X_i][A]^i}{[MA_n][X]^i}; \dots K_n = \frac{[MX_n][A]^n}{[MA_n][X]^n} \tag{1}$$

Wenn A ein Lösungsmittelmolekül ist, dann bleibt die Konzentration $[A]$, in mäßig konzentrierten Lösungen konstant und man kann sie in die Bildungskonstante einschließen. So erhält man für die Bildungskonstanten völlig analoge Ausdrücke mit denjenigen von Jazimirskij.

Wenn die in der Lösung vorhandenen Moleküle und Ionen nicht an anderen Gleichgewichten teilnehmen, dann gilt für die Gesamtkonzentration der Metalle c_M, die Gleichung:

$$[MA_n] + [MA_{n-1}X] + \dots + [MA_{n-i}X_i] + \dots + [MX_n] = c_M \tag{2}$$

und weiter, wenn A von dem Lösungsmittel verschieden ist:

$$n[MA_n] + (n-1)[MA_{n-1}X] + \dots + (n-i)[MA_{n-i}X_i] + \dots$$
$$\dots + [MAX_{n-1}] + [A] = n\,c_M \tag{3}$$

Die Gleichung (3) gibt die Gesamtkonzentration des ursprünglichen Liganden. Für die Gesamtkonzentration c_X des Liganden X haben wir:

$$[MA_{n-1}X] + 2\,[MA_{n-2}X_2] + \dots + i\,[MA_{n-i}X_i] + \dots$$
$$\dots + n\,[MX_n] + [X] = c_X \tag{4}$$

Wenn $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \dots, \varepsilon_i, \dots, \varepsilon_n$ die molaren Extinktionskoeffizienten der Moleküle MA_n, $MA_{n-1}X, \dots, MA_{n-i}X_i, \dots MX_n$ sind und wenn bei den benutzten Wellenlängen die molaren Extinktionskoeffizienten der freien Liganden A und X vernachlässigbar klein sind, so erhalten wir für die Extinktion einer Lösung folgende Gleichung:

$$E = [MA_n]\,\varepsilon_0 + [MA_{n-1}X]\,\varepsilon_1 + \dots + [MA_{n-i}X_i]\,\varepsilon_i + \dots$$
$$\dots + [MX_n]\,\varepsilon_n \tag{5}$$

Aus den Gleichungen (1) und (2) ergeben sich die Konzentrationen der Moleküle MA_n, $MA_{n-1}X, \dots, MA_{n-i}X_i, \dots MX_n$ in der allgemeinen Formel

$$[MA_{n-i}X_i] = \frac{c_M K_i y^i}{\sum\limits_{i=0}^{n} K_i\, y^i} \tag{6}$$

als Funktionen von $y = \frac{[X]}{[A]}$. (Konventionell sei $K_0 = 1$). Wenn A ein Lösungsmittelmolekül ist, so bedeutet y natürlich die freie Ligandenkonzentration $[X]$.

Aus den Gleichungen (5) und (6) erhalten wir für die Extinktion einen mit dem von Jazimirskij gegebenen analogen Ausdruck, und zwar

$$E = c_M \frac{\sum_{i=0}^{n} K_i y^i \varepsilon_i}{\sum_{i=0}^{n} K_i y^i} \tag{7}$$

Der einzige Unterschied zwischen den zwei Ausdrücken besteht darin, daß in (7) das Verhältnis der Ligandenkonzentrationen y, dagegen in Jazimirskijs Formel die freie Ligandenkonzentration besteht. Die Gleichung (7) ist aber allgemeiner, und geht in Jazimirskijs Ausdruck über, wenn A das Lösungsmittel ist.

Diese Analogie gestattet es uns die Methode von Jazimirskij zu verallgemeinern. Teilt man die Gleichung (7) mit der Gesamtkonzentration des Metalles c_M, so erhält man den mittleren molaren Extinktionskoeffizienten $\bar{\varepsilon}$:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{i=0}^{n} K_i y^i \varepsilon_i}{\sum_{i=0}^{n} K_i y^i} \tag{8}$$

Zieht man von beiden Seiten den experimentell erhaltbaren Wert ε_0 ab, so erhält man

$$\bar{\varepsilon} - \varepsilon_0 = \Delta\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{i=1}^{n} K_i y^i \Delta\varepsilon_i}{\sum_{i=0}^{n} K_i y^i} \tag{9}$$

wo $\Delta\varepsilon_i = \varepsilon_i - \varepsilon_0$ ist. Man bildet die Hilfsfunktion

$$f_1 = \frac{\Delta\bar{\varepsilon}}{y} = \frac{\sum_{i=1}^{n} K_i \Delta\varepsilon_i y^{i-1}}{\sum_{i=0}^{n} K_i y^i} \tag{10}$$

und durch graphische Extrapolation erhält man

$$\lim_{y\to 0} f_1 = a_1 = K_1 \Delta\varepsilon_1 \tag{11}$$

Man bildet nun die Hilfsfunktion

$$f_2 = \frac{f_1 - a_1}{y}$$

und durch eine neue graphische Extrapolation erhält man

$$\lim_{y\to 0} f_2 = a_2 = K_2\,\Delta\varepsilon_2 - K_1\,a_1 \tag{12}$$

Weiter bildet man die Hilfsfunktionen

$$f_i = \frac{f_{i-1} - a_{i-1}}{y} \tag{13}$$

deren Grenzwert

$$\lim_{y\to 0} f_i = a_i = K_i\,\Delta\varepsilon_i - \sum_{j=1}^{i-1} K_{i-j}\,a_j \tag{14}$$

ist. So erhält man n Gleichungen des Typus (14) mit $2n$ Unbekannten ($K_1, K_2, \ldots K_n$ und $\Delta\varepsilon_1, \Delta\varepsilon_2, \ldots \Delta\varepsilon_n$).

Man kann andere n Gleichungen mit denselben Unbekannten erhalten, wenn man im rechten Teile der Gleichung (8) den Zähler und den Nenner durch y^n teilt. Führt man die Veränderliche $z = \dfrac{1}{y}$ ein, so erhält man

$$\Delta\bar{\varepsilon} = \frac{\sum\limits_{i=0}^{n-1} K_{n-i}\,\Delta\varepsilon_{n-i}\,z^i}{\sum\limits_{i=0}^{n} K_{n-i}\,z^i} \tag{15}$$

Den Grenzwert der Funktion $\varphi_1 = \Delta\bar{\varepsilon}$, wenn $z \to 0$, kann man ebenfalls durch graphische Extrapolation erhalten, wie aus (15) ersichtlich

$$\lim_{z\to 0} \varphi_1 = \Delta\varepsilon_n = b_1 \tag{16}$$

ist. Durch sukzessive Bildung der Hilfsfunktionen

$$\varphi_i = \frac{\varphi_{i-1} - b_{i-1}}{z} \tag{17}$$

ihre graphische Darstellung und Extrapolation, erhalten wir die Grenzwerte

$$\lim_{z\to 0} \varphi_i = b_i = \frac{K_{n-i+1}}{K_n}\,\Delta\varepsilon_{n\quad i+1} - \sum_{j=1}^{i-1} \frac{K_{n-i+j}}{K_n}\,b_j \tag{18}$$

Aus Gleichung (18) erhalten wir

$$\Delta\varepsilon_i = \sum_{j=1}^{n-i+1} \frac{K_{i+j-1}\,b_j}{K_i} \tag{19}$$

Wenn man diesen Ausdruck in (14) einführt, erhält man ein System von n Gleichungen des Typus

$$\sum_{j=1}^{n-i+1} K_{i+j-1}\, b_j - \sum_{j=1}^{i-1} K_{i-j}\, a_j = a_i \qquad (20)$$

Dieses System kann mit Hilfe der Determinante

$$\left|\begin{array}{ccccccc|c}
b_1 & -a_1 & -a_2 & \cdots\cdots & -a_{n-3} & -a_{n-2} & -a_{n-1} & a_n \\
b_2 & b_1 & -a_1 & \cdots\cdots & -a_{n-4} & -a_{n-3} & -a_{n-2} & a_{n-1} \\
b_3 & b_2 & b_1 & \cdots\cdots & -a_{n-5} & -a_{n-4} & -a_{n-3} & a_{n-2} \\
\cdot & \cdot & \cdot & & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
\cdot & \cdot & \cdot & & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
\cdot & \cdot & \cdot & & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
b_{n-2} & b_{n-3} & b_{n-4} & \cdots\cdots & b_1 & -a_1 & -a_2 & a_3 \\
b_{n-1} & b_{n-2} & b_{n-3} & \cdots\cdots & b_2 & b_1 & -a_1 & a_2 \\
b_n & b_{n-1} & b_{n-2} & \cdots\cdots & b_3 & b_2 & b_1 & a_1
\end{array}\right| \qquad (21)$$

leicht gelöst werden.

Falls sich nur zwei Komplexe MAX und MX_2 bilden, so ist die Lösung von (20):

$$\left|\begin{array}{cc|c}
b_1 & -a_1 & a_2 \\
b_2 & b_1 & a_1
\end{array}\right|$$

dieselbe wie die von Jazimirskij, nämlich

$$K_2 = \frac{a_2 b_1 + a_1^2}{a_1 b_2 + b_1^2} \quad \text{und} \quad K_1 = \frac{a_1 b_1 - a_2 b_2}{a_1 b_2 + b_1^2}$$

Wenn $n > 2$, sind die von Jazimirskij gegebenen Formeln nicht brauchbar, denn statt (14) gibt er die unrichtige Formel

$$a_i = \Delta \varepsilon_i K_i - \Delta \varepsilon_1 K_1^i$$

Diese Formel gilt nur für a_2, für a_3 ist die richtige Formel

$$a_3 = K_3 \Delta \varepsilon_3 - K_1 K_2\ (\Delta \varepsilon_1 + \Delta \varepsilon_2) + K_1^3\ \Delta \varepsilon_1$$

und nicht

$$a_3 = K_3 \Delta \varepsilon_3 - K_1^3 \Delta \varepsilon_1$$

wie aus Jazimirskijs Formel folgt. Wenn demnach $n > 2$, wird man die richtigen Lösungen aus (21) erhalten.

Die molaren Extinktionskoeffizienten ε_i kann man mit Hilfe der Gleichung (19) erhalten.

Das schwerste Problem bei der Anwendung der Methode von Jazimirskij ist die Ermittlung der freien Ligandenkonzentration $[X]$, bzw. des Verhältnisses y.

Wie Jazimirskij bemerkt, ist bei nicht zu stabilen Komplexen die freie Ligandenkonzentration der Gesamtkonzentration annähernd gleich.

Unter dieser Voraussetzung erhält er gute Ergebnisse im Falle der Acetatkomplexe des Chroms [2]. Er bemerkt aber, daß bei stabilen Komplexen Schwiergkeiten entstehen.

Für die Überwältigung dieser Schwiergkeiten schlagen wir eine sukzessive Näherungsmethode vor.

Man kann durch Gleichung (3) die Konzentration $[A]$, und durch (4) die Konzentration $[X]$ ausdrücken. Wenn man den so erhaltenen Ausdruck für $[X]$ mit dem für $[A]$ teilt, und die Konzentrationen der verschiedenen Molekülabarten durch (6) einsetzt, erhält man folgende allgemeine Gleichung:

$$\sum_{i=0}^{n+1} \{K_i(i\,c_M - c_X) + (i-1)\,c_M K_{i-1}\}\, y^i = 0 \tag{22}$$

(Konventionell sei $K_i = 0$ wenn $i > n$ oder wenn $i < 0$).

In erster Linie muß man n, die maximale Ligandenzahl, ermitteln. Dann macht man eine den Wert der Bildungskonstanten betreffende Voraussetzung. Man kann z. B. annehmen, daß die Konstanten K_i den Wert $K_i = 10^{i-1}$ haben. Diese Werte setzt man in Gleichung (22) ein, und löst Gleichung (22) nach y, für alle studierten Proben. So erhält man die nullte Näherung für y. Mit diesen y-Werten bildet man die Hilfsfunktionen (13) und (17) und bestimmt jedesmal durch graphische Extrapolation ihren Grenzwert, wenn $y \to 0$, bzw. $z \to 0$. Mit den so erhaltenen a_i- und b_i-Werten bildet man ein Gleichungssystem des Typus (20), löst diesen mit Hilfe der Determinante (21), und erhält die erste Näherung für die Bildungskonstanten K_i.

Die erhaltenen ersten Näherungswerte der Bildungskonstanten K_i setzt man wieder in Gl. (22) ein, und durch Lösen der Gleichung erhalten wir die erste Näherung für y. Mit diesen y-Werten bildet man abermals die Hilfsfunktionen (13) und (17), verfährt wie oben, und erhält die zweiten Näherungswerte von K_i.

Das ganze Verfahren wiederholt man so lange bis zwei aneinander folgende Näherungen dieselben Ergebnisse liefern.

Wenn A das Lösungsmittel ist, also wenn es sich um den von Jazimirskij besprochenen Fall handelt, muß man die Gleichung (3) nicht berücksichtigen. So erhalten wir aus (4) und (6) die Gleichung

$$\sum_{i=0}^{n+1} \{K_i\,(i\;c_M - c_X) + K_{i-1}\}\,[X]^i = 0 \tag{23}$$

In diesem Falle kann die Gleichung (23), anstatt der Gleichung (22), zur Ermittlung der freien Ligandenkonzentration X dienen. Die nullte Näherung für X kann in diesem Falle einfach die Gesamtligandenkonzentration sein, oder man kann auch hier eine willkürliche Hypothese über die Bildungskonstanten aufstellen.

Weiter ist das Verfahren wie oben, mit dem einzigen Unterschied, daß man statt y immer X nehmen muß.

---

[2] K. B. Jazimirskij und T. I. Fedorowa, *Zhur. Neorg. Khim.*, **1**, 2310 (1956).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 321–326 (1966)

COMBINAISONS COMPLEXES DE L'ION D'URANYLE AVEC 2,2'-DIPYRIDYLE, 1,10-PHÉNANTROLINE ET LES ACIDES *o*-, *m*- ET *p*-AMINOBENZOÏQUES

RALUCA RIPAN et VIOREL SĂCELEAN

Institut de Chimie de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Filiale de Cluj

Reçu le 16 août 1965

On a synthétisé les combinaisons complexes de l'ion d'uranyle avec les diamines hétérocycliques 2,2'-dipyridyle, 1,10-phénantroline et les acides *o*-,*m*- et *p*-aminobenzoïques. Les synthèses ont été effectuées en utilisant les aminobenzoates d'uranyle et les diamines respectives dans l'alcool méthylique (méthode 1), ou en utilisant l'azotate d'uranyle, l'amino-acide et la diamine dans l'alcool méthylique ou dans alcool méthylique-eau (méthode 2). Dans le cas de l'acide *p*-aminobenzoïque on obtient les mêmes combinaisons qu'avec la méthode 1, en remplaçant la pyridine de $UO_2(p\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2$. 2Py.$2H_2O$ par les deux diamines.

Comme nous avons montré dans un travail précédent,[1] l'ion UO_2^{2+} peut former avec l'acide *p*-aminobenzoïque et la pyridine, en solution aqueuse, la combinaison complexe suivante :

$$UO_2\,(p\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2\cdot 2Py\cdot 2H_2O$$

dans laquelle on peut admettre que des liaisons U ... N se réalisent entre l'ion d'uranyle et les deux molécules de pyridine.

V. P. Markov et V. V. Tsapkin, dans leurs travaux [2–4] ont synthétisé et étudié une série de combinaisons complexes de UO_2^{2+} avec les diamines hétérocycliques 2,2'-dipyridyle ($C_{10}H_8N_2$) et 1,10-phénantroline ($C_{12}H_8N_2\cdot H_2O$) dont nous signalons quelques-unes, où les diamines entrent dans la sphère intérieure de coordination et forment, par des liaisons U ... N les pentacycles : $[UO_2(C_{10}H_8N_2)(NO_3)]NO_3$; $[UO_2(C_{10}H_8N_2)(H_2O)Cl]Cl$; $[UO_2(C_{12}H_8N_2)Cl_2]$; $[UO_2(C_{12}H_8N_2)_2Cl_2]$; $[UO_2(OH)(NO_3)(C_{12}H_8N_2)H_2O]\cdot 1{,}5H_2O$ etc.

---

[1] R. Ripan et V. Săcelean, *Talanta*, **12**, 69 (1965).

[2] V. P. Markov et V. V. Tsapkin, *Zhur. neorg. Khim.*, **4**, 2261 (1959).

[3] V. P. Markov et V. V. Tsapkin, *Zhur. neorg. Khim.*, **6**, 2059 (1961).

[4] V. P. Markov et V. V. Tsapkin, *Zhur. neorg. Khim.*, **7**, 490 (1962).

Une combinaison avec deux molécules de 1,10-phénantroline, $UO_2(C_{12}H_8N_2)_2(NO_3)_2$, a été obtenue et étudiée par S. P. McGlynn et ses collaborateurs.[5]

Toujours en rapport avec ce type de combinaisons, nous tenons à signaler deux chapitres du livre „Kompleksnye soedinenya urana" à savoir : « Combinaisons de l'uranyle avec certaines amines »[6] et « Analyse géométrique des combinaisons complexes de l'uranyle ».[7]

Etant donné que UO_2^{2+} se lie aux diamines mentionnées par les deux atomes d'azote formant les pentacycles, les combinaisons complexes qui en résultent doivent être plus stables que celles avec la pyridine où les cycles ne se forment pas entre UO_2^{2+} et le ligand.

En partant de ces considérations, nous avons substitué aux molécules de pyridine du complexe mentionné plus haut, 2,2'-dipyridyle et 1,10-phénantroline.

Pratiquement, on procède de la manière suivante : à $UO_2(p\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2 . 2Py . 2H_2O$ on ajoute de l'alcool méthylique et on chauffe jusqu'à ébullition de 15 à 20 minutes avec 2,2'-dipyridyle, respectivement 1,10-phénantroline (à un atome d'uranium on prend 5 ou 6 molécules de diamine). Il se forme des substances microcristallines, de couleur jaune, ayant la composition suivante : $UO_2(p\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2 . C_{10}H_8N_2$ et $UO_2(p\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2 . C_{12}H_8N_2$.

Par l'obtention de ces deux combinaisons, se trouve confirmée l'hypothèse faite sur la possibilité de remplacer les molécules de pyridine de $UO_2(p\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2 . 2Py . 2H_2O$ par 2,2'-dipyridyle et 1,10-phénantroline.

En prouvant par ces synthèses la possibilité de formation des complexes UO_2^{2+} avec 2,2'-dipyridyle, 1,10-phénantroline et l'acide *p*-aminobenzoïque, on a essayé également la méthode directe de synthèse des composants de la molécule. On a étudié également les synthèses avec les acides *o*- et *m*-aminobenzoïques. Les synthèses ont été effectuées selon deux méthodes, à savoir : en utilisant les aminobenzoates d'uranyle (ceux-ci ont été obtenus d'abord par A. Mazzucchelli et O. G. d'Alceo,[8] qui leur ont attribué la formule suivante : $UO_2(H_2N-C_6H_4-COO)_2 . 4H_2O$) et des solutions de diamine en alcool méthylique (méthode 1) ; en utilisant l'azotate d'uranyle, l'amino-acide et la diamine en alcool méthylique-eau (méthode 2). On a laissé sécher les substances obtenues à la température de la chambre jusqu'au poids constant. Nous allons présenter maintenant les méthodes de synthèse des complexes et les résultats des analyses effectuées.

---

[5] S. P. McGlynn, J. K. Smith et W. C. Neely., *J. Chem. Phys.*, **35**, 105 (1961)

[6] V. V. Tsapkin et V. P. Markov, "Kompleksnye soedineniya urana", Akad. Nauk S. S. S. R. Inst. Obshch. i neorg. Khim., 1964, p. 250—263.

[7] V. V. Tsapkin, Inst. Obshch. i neorg. Khim., 1964, p. 359—378.

[8] A. Mazzucchelli et O. G. d'Alceo, *Atti Accad. Lincei*, **21**, 620 (1912) cité d'après *Chem. Rev.*, **60**, 133 (1960).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Synthèse des aminobenzoates d'uranyle

A 4 g. d'amino-acide on ajoute 1 g NaOH dissous dans 50 ml H_2O, on agite jusqu'à ce que la solution atteigne un pH = 5–6 et on filtre. Cette solution est ajoutée par petites quantités et en agitant à une solution formée de 2,1 g $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$ dissous dans 50 ml H_2O ; l'aminobenzoate d'uranyle obtenu est filtré, puis lavé avec 20 à 30 ml de H_2O.

Méthode 1

I) $UO_2(o\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2.C_{10}H_8N_2$

L'*o*-aminobenzoate d'uranyle est dissous dans 60 ml de CH_3OH, on le chauffe dans un bain d'eau jusqu'a l'ébullition, on lui ajoute 3 à 4 g de $C_{10}H_8N_2$ dissous dans 40 ml CH_3OH et on continue de chauffer, environ 5 minutes, quand apparaissent des cristaux jaunes de structure irrégulière que l'on filtre et lave avec un peu de CH_3OH.

La substance est partiellement dissoute dans CH_3OH (1,44 g/1), C_2H_5OH, acétone et est insoluble dans l'éther éthylique.

Analyse :

calculé :	U 34,08 ;	C 41,27 ;	N 8,02 ;	H 2,89 %
trouvé :	U 33,91 ;	C 41,18 ;	N 8,37 ;	H 2,95 %
	33,85 ;	41,69 ;	8,42 ;	3,05 %

II) $UO_2(o\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2.C_{12}H_8N_2$

L'*o*-aminobenzoate d'uranyle est dissous dans 60 ml de CH_3OH, on lui ajoute par petites quantités et en agitant 1,8 g de $C_{12}H_8N_2.H_2O$ dissous dans 40 ml de CH_3OH et on le tient dans un bain d'eau chauffée à 80–90° pendant environ 2 à 3 minutes. Il se forme une substance microcristalline de couleur jaune, partiellement soluble dans CH_3OH, C_2H_5OH, acétone et insoluble dans l'éther éthylique.

Analyse :

calculé :	U 32,95 ;	C 43,22 ;	N 7,75 ;	H 2,79 %
trouvé :	U 33,01 ;	C 42,72 ;	N 7,89 ;	H 2,58 %
	33,05 ;	42,94 ;	8,04 ;	2,90 %

III) $UO_2(m\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2.C_{10}H_8N_2$

Au *m*-aminobenzoate d'uranyle on ajoute 60 ml. de CH_3OH, 3 à 4 g 2,2'-dipyridyle dissous dans 40 ml de CH_3OH et on chauffe jusqu'à l'ébullition dans un bain d'eau 15 à 20 minutes. Il se forme une substance cristalline de couleur jaune qu'on filtre et lave dans CH_3OH. Est partiellement soluble dans CH_3OH, C_2H_5OH, acétone et insoluble dans l'éther éthylique. (Comme il reste encore quelquefois de petites quantités de *m*-aminobenzoate d'uranyle qui ne réagit pas à la diamine, on recommande de triturer finement la substance, de la chauffer dans 40 à 50 ml de CH_3OH avec 1 g environ de $C_{10}H_8N_2$, pendant quelques minutes).

Analyse :

trouvé :	U 34,22 ;	C 40,80 ;	N 7,80 ;	H 2,76 %
	34,40 ;	41,75 ;	8,20 ;	3,03 %

IV) $UO_2(m\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2 \,.\, C_{12}H_8N_2$

Au *m*-aminobenzoate d'uranyle on ajoute 60 ml de CH_3OH, 1,8 g de $C_{12}\,H_8N_2.H_2O$ dissous dans 40 ml de CH_3OH et on chauffe jusqu'à l'ébullition pendant 15 à 20 minutes. Il se forme une substance microcristalline de couleur jaune-clair, partiellement soluble dans CH_3OH, C_2H_5OH, acétone et insoluble dans l'éther éthylique.

Analyse :

trouvé :	U 33,02 ;	C 43,24 ;	N 7,73 ;	H 2,93 %
	33,19 ;	43,61 ;	8,10 ;	2,98 %

V) $UO_2(p\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2.C_{10}H_8N_2$

Au *p*-aminobenzoate d'uranyle on ajoute 60 ml de CH_3OH, 3 à 4 g de $C_{10}H_8N_2$ dissous dans 40 ml de CH_3OH et on chauffe jusqu'à l'ébullition, pendant 15 à 20 minutes. Il se forme une substance microcristalline de couleur jaune, partiellement soluble dans CH_3OH, C_2H_5OH, acétone et insoluble dans l'éther éthylique.

Analyse :

trouvé :	U 33,92 ;	C 40,89 ;	N 8,28 ;	H 2,77 %
	34,21 ;	41,51 ;	8,32 ;	2,85 %

(Cette substance peut être également obtenue par le procédé présenté dans la partie introductive).

VI) $UO_2(p\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2.C_{12}H_8N_2$

Au *p*-aminobenzoate d'uranyle on ajoute 60 ml de CH_3OH, 1,8 g $C_{12}H_8N_2 \,.\, H_2O$ dissous dans 40 ml de CH_3OH et on chauffe jusqu'à l'ébullition pendant 15 à 20 minutes. Il se forme une substance microcristalline de couleur jaune, partiellement soluble dans CH_3OH, C_2N_5OH, acétone et insoluble dans l'éther éthylique.

Analyse :

trouvé :	U 33,09 ;	C 43,19 ;	N 7,95 ;	H 3,19 %
	33,09 ;	43,55 ;	8,13 ;	3.24 %

(Cette substance peut être préparée elle aussi, suivant le procédé présenté dans la partie introductive).

Méthode 2

VII) $UO_2(o\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2(o\text{-}H_2N-C_6H_4-COOH).C_{10}H_8N_2$;

On dissout 4,2 g de $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$ dans 50 ml H_2O et on lui ajoute 100 ml de CH_3OH (sol.1). On dissout 2,3 g d'acide *o*-aminobenzoïque et 1,3 g $C_{10}H_8N_2$ dans 100 ml de CH_3OH + + 100 ml de H_2O (sol. 2). On ajoute la sol. 2 à la sol. 1 et, 3 ou 4 jours après, on filtre les cristaux jaunes aciculaires qui se sont séparés et on les lave avec quelques ml de CH_3OH. Le complexe obtenu est soluble dans la pyridine, partiellement soluble dans CH_3OH (3,08 g/1), C_2H_5OH, acétone et éther éthylique.

Analyse :

calculé : U 28,49 ; C 44,56 ; N 8,38 ; H 3,26 %

trouve : U 28,71 ; C 45,02 ; N 8,56 ; H 3,26 %
28,80 ; 45,53 ; 8,72 ; 3,45 %

VIII) $UO_2(o\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)(NO_3).C_{12}H_8N_2$

On dissout 2,1 g de $UO_2(NO_3)_2$. $6H_2O$ dans 100 ml de CH_3OH (sol. 1) ; puis on dissout ensemble dans 100 ml CH_3OH (sol. 2) 0,6 g d'acide *o*-aminobenzoïque et 0,8 g de $C_{12}H_8N_2$. H_2O. On ajoute la sol. 2 à la sol 1 et, 3 ou 4 jours après, on filtre les cristaux oranges qui se sont formés et on les lave avec CH_3OH. La substance est partiellement soluble dans CH_3OH et C_2H_5OH.

Analyse :

calculé : U 36,71 ; C 35,20 ; N 8,64 ; H 2,18 %

trouvé : U 36,71 ; C 35,21 ; N 8,94 ; H 2,31 %
36,93 ; 36,03 ; 9,02 ; 2,57 %

IX) $UO_2(p\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2(p\text{-}H_2N-C_6H_4-COOH).(C_{10}H_8N_2)_2.1/2H_2O$

On dissout 2,1 g de $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$ dans 50 ml de H_2O + 50 ml de CH_3OH (sol. 1). On dissout 2,3 g d'acide *p*-aminobenzoïque avec 2 g de $C_{10}H_8N_2$ dans 100 ml de CH_3OH + 100 ml de H_2O (sol. 2).

On ajoute, par petites quantités et en agitant, la sol. 2 à la sol 1. Après 2 ou 3 jours on filtre la substance cristalline qui s'est formée et on lave avec CH_3OH + H_2O(1 :1).

Elle est partiellement soluble dans CH_3OH, C_2H_5OH, acétone et l'éther éthylique.

Analyse :

calculé U 23,78 ; C 49,21 ; N 9,80 ; H 3,63 ; H_2O 0,90$^0/_0$

trouvé U 23,93 ; C 48,16 ; N 9,37 ; H 3,59 ; H_2O 1,06$^0/_0$
24,06 ; 48,60 ; 9,57 ; 3,88 ; 1,18$^0/_0$

X) $UO_2(p\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)(NO_3)$. $C_{12}H_8N_2$. $2H_2O$

On dissout 2,1 g de $UO_2(NO_3)_2$. $6H_2O$ dans 50 ml de CH_3OH (sol. 1). On dissout 2,3 g d'acide *p*-aminobenzoïque et 1,2 g de $C_{12}H_8N_2$. H_2O dans 100 ml de CH_3OH (sol. 2). On ajoute la sol. 2 à la sol. 1 et 15 à 20 minutes après, on filtre la substance qui s'est formée et on lave avec CH_3OH. La substance est formée d'agglomérats microcristallins de couleur jaune-orange. Elle est partiellement soluble dans CH_3OH, C_2H_5OH, acétone et insoluble dans l'éther éthylique.

Analyse :

calculé : U 34,78 ; C 33,34 ; N 8,19 ; H 2,65 ; H_2O 5,26 %

trouvé : U 34,57 ; C 33,54 ; N 7,88 ; H 2,71 ; H_2O 5,02 %
34,71 ; 33,74 ; 8,06 ; 2,97 ; 5,11 %

(Si l'on travaille comme pour la synthèse VIII, on obtient toujours cette substance sous forme de cristaux rouges légèrement jaunâtres).

CONCLUSIONS

On peut constater de l'étude effectuée que selon la méthode de synthèse utilisée on obtient des combinaisons de formule différente. Les combinaisons synthétisées selon la méthode 1, ainsi que celles obtenues par l'action des diamines sur $UO_2(p\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2.2Py.2H_2O$ sont identiques quant aux rapports des composants ; $UO_2(o\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2.C_{10}H_8N_2$; $UO_2(o\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2.C_{12}H_8N_2$; $UO_2(m\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2.C_{10}H_8N_2$; $UO_2(m\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2.C_{12}H_8N_2$; $UO_2(p\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2.C_{10}H_8N_2$; $UO_2(p\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2.C_{12}H_8N_2$, et celles synthétisées selon la méthode 2 ont des rapports différents : $UO_2(o\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2(o\text{-}H_2N-C_6H_4-COOH).C_{10}H_8N_2$; $UO_2(o\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)(NO_3).C_{12}H_8N_2$; $UO_2(p\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2(p\text{-}H_2N-C_6H_4-COOH).(C_{10}H_8N_2)_2.1/2H_2O$; $UO_2(p\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)(NO_3).C_{12}H_8N_2.2H_2O$.

Les combinaisons diffèrent entre elles par la solubilité, par la forme cristalline et naturellement par la structure qui devra être encore étudiée.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 327–334 (1966)

COMPOUNDS OF RARE EARTHS WITH SACCHARIC ACID

P. SPACU, ELENA ANTONESCU and SILVIA PLOŞTINARU

Institute of Inorganic Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania, Bucharest

Received September 1, 1965

This work presents the conditions under which several compounds of rare earths with saccharic acid are formed. In a weak acid medium insoluble compounds are formed, while in alkaline medium soluble anionic compounds appear. The formation ratio for all these compounds, established by physico-chemical methods, is 1 : 1. A spectrophotometrical method for the determination of cerium based on the yellow colour of the corresponding soluble anionic compound is also described.

Studies referring to the obtaining of complex compounds of lanthanides with polyhydroxycarboxylic acids, to their properties and applications have shown their ability to act as polydentate addends. Most of the complex compounds thus formed have a chelatic nature, being therefore characterized by a relatively high stability. Even lately, compounds of lanthanides with various organic acids, such as tartaric, citric, trioxyglutaric, and gluconic acid are studied in a great number of papers. [1-9]

The composition and structure of these complex compounds depend on the pH of the solution, on the concentration of the reagent as well as on the molar ratio between the reagent and the corresponding rare earth salt.

---

[1] E. Zvyagintsev and V. P. Tikhonov, *Zhur neorg. Khim.*, **9**, 1588 (1946).

[2] D. I. Ryabchikov and E. K. Korcheninaia, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **2**, 397 (1961).

[3] K. L. Malyarov and F. P. Sudakov, *Zhur neorg. Khim.*, **6**, 1559 (1961).

[4] I. A. Fyalkov and N. A. Kostromina, *Zhur neorg. Khim.*, **4**, 1507 (1959).

[5] D. I. Ryabchikov and E. A. Terenteva, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **58**, 1373 (1947).

[6] D. I. Ryabchikov and E. A. Terenteva, *Uspekhi Khim.*, **16**, 461 (1947).

[7] D. I. Ryabchikov and E. A. Terenteva, *Uspekhi Khim.*, **24**, 260 (1955).

[8] I. A. Fialkov and N. K. Davidenko, *Zhur neorg. Khim.*, **2**, 2562 (1957).

[9] N. K. Davidenko, *Zhur. neorg. Khim.*, **1**, 48 (1956); **4**, 2469 (1959).

Owing to the ability of saccharic acid to act as chelatising agent, we embarked on the study of its complexing ability towards lanthanides.

In this paper, the results of the study of saccharic acid : $LaCl_3$; $CeCl_3$; $SmCl_3$; $EuCl_3$; $GdCl_3$; $DyCl_3$; $ErCl_3$; $YbCl_3$ systems are presented.

By treating lanthanide chlorides with saccharic acid the solution remains clear, but if chlorides are treated with potassium disaccharate, a white precipitate insoluble in water is quickly formed. This precipitate can be dissolved in a large excess of saccharic acid, respectively in a 500-times more concentrated potassium disaccharate solution as that of metallic chloride. The dissolving of the precipitate can be reached also by treating with NaOH; colourless solutions in the case of La and of other rare earths are obtained and yellow ones in the case of cerium. These solutions are very stable. In studying their behaviour (those obtained by dissolving in potassium disaccharate in excess, as well as those obtained by treating with NaOH) towards various precipitation agents from the series of $K_4[Fe(CN)_6]$, NaOH, $(NH_4)_2C_2O_4$ and NaF, it is found that if the $MeCl_3$: saccharic acid ratio is at least 1 : 1, no precipitate is formed with the first or the second above-mentioned reagent; as for the ammonium oxalate, it decomposes the soluble complex, rare earth oxalates being formed.

The complexing ability of this group of elements increases as the ionic radius decreases. The stability of the complex compounds thus formed depends on the pH of the medium, namely it decreases as the acidity is increasing.

EXPERIMENTAL

Reagents. Rare earths were studied as chlorides obtained by dissolving the respective oxides in HCl. Rare earth oxides were provided by Johnson and Matthey Ltd; the potassium disaccharate was obtained in the laboratory from amidine by oxidizing it with nitric acid and then neutralizing it with sodium carbonate. The saccharic acid was prepared by passing an aqueous potassium disaccharate solution through Amberlite IR–120 (hydrogen form).

Equipment. The pH measurements were made with a MV–11 pH-meter while for the conductometric ones a wire bridge mounted on a "Tesla" installation was used, consisting in a high frequency generator and a null indicator with a cathodic oscilloscope.

Spectrophotometric determinations were performed with a "Zeiss Jena" VSU–1 spectrophotometer.

In the scheme expressing graphically the pH-metric and conductometric results, pH values were plotted as a function of KOH moles added for one metal mole, while the molar $\frac{KOH}{-\,Ln\,Cl_3}$ ratio was noted with "a".

RESULTS AND DISCUSSION

The formation of complex compounds of hydroxyacides with metallic ions develops with a H^+ ion displacement from the ligand molecule; the complexing phenomenon is therefore accompanied by a decreasing in the pH of the solution, as it may be seen on fig. 1, representing the direct pH-metric titration of a $CeCl_3M/1000$ solution with M/20 potassium disaccharate.

The pH value of the formation of the insoluble compound decreases as the atomic number increases — e. g. for the system $LaCl_3$ or $CeCl_3$: saccharic acid, the pH value is 3.5 ; for $GdCl_3$; saccharic acid — 3.3 ; for $DyCl_3$; saccharic acid — 3.2 ; for $YbCl_3$; saccharic acid — 3.1, a.s.o.

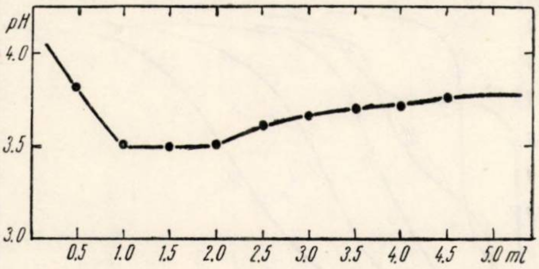


Fig. 1. — Direct pH-metric titration of $CeCl_3M/1000$ with $KHZH_4$ M/20.

With regard to the compound which is formed by dissolving the precipitate in an excess of potassium disaccharate, conclusions could not be drawn either by the conductometric or by the pH-metric method. An indirect pH-metric and conductometric titration method was therefore used when titrating with NaOH the protons delivered by complexation, thus the compounds formed by dissolving the precipitates in NaOH could be studied.

A. *Study of $LnCl_3$ — potassium disaccharate systems*

a. *pH-metric titration.* Titrations were performed both on equimolar $LnCl_3 : KHZH_4$ mixtures, and on equimolar $LnCl_3 : H_2ZH_4$ mixtures. The conclusions reached in both cases were in very good agreement.

In figure 2, potentiometric titration relations of lanthanum chloride (I) K — disaccharate (II), as well as of $LaCl_3 : KHZH_4$ in various ratios are represented. Similar plots were obtained for all the elements studied.

The concentration of $LnCl_3$, as well as of potassium disaccharate is in all cases 0.005 M, while that of NaOH is 0.01 M.

It is to be noted that as the pH value for the precipitation of the insoluble compound is reached, by adding potassium disaccharate in order to determine this pH more accurately a certain amount of HCl 0.01 M required for solving the precipitate was added. For the calculation of the number of NaOH equivalents needed to neutralize the protons resulting through complex formation, i. e. for establishing the structure of the compounds, the amount of NaOH required for neutralizing HCl — initially added — has been subtracted from the total quantity of NaOH used.

As mentioned above, the insoluble complex which is formed for small pH values passes into a soluble one as the pH increases.

For solutions where the ratio $LnCl_3$: complexant is equal to 1 : 0.5, the precipitate does not disappear, and even the aspect of the curve is similar to that of the corresponding rare earth hydrates (see fig. 2, curve III).

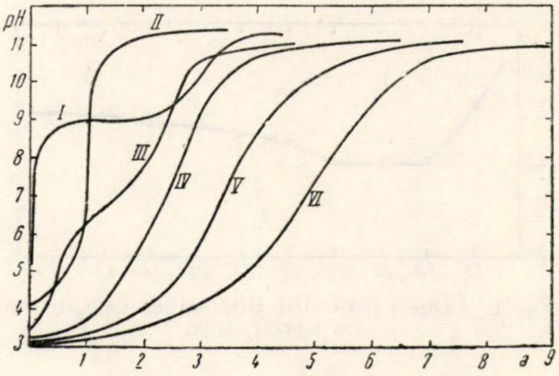


Fig. 2. — pH-metric titration with NaOH of the $LaCl_3$: $KHZH_4$ system.

I La Cl_3
II Potassium disaccharate
III La Cl_3 : $KHZH_4$ = 1 : 0.5
IV La Cl_3 : $KHZH_4$ = 1 : 1
V La Cl_3 : $KHZH_4$ = 1 : 2
VI La Cl_3 : $KHZH_4$ = 1 : 3

The titration curve of the $LaCl_3 : KHZH_4 = 1 : 1$ mixture has an inflexion point for the pH value characteristic for each element (for La —9.0 ; Ce —8.9 ; Gd — 8.3 a.s.o.) for $a = 3$, corresponding to the neutralization of two hydrogen ions from hydroxyl groups, as well as to the neutralization of the hydrogen from the second carboxylic group of the potassium disaccharate, resulting in the formation of a soluble anionic complex. The pH discontinuity in the curve actually corresponds to the moment when the solution becomes perfectly clear. As it can be seen from figure 2, curves V and VI, corresponding to the ratios 1 : 2 and 1 : 3 for $LnCl_3 : KHZH_4$, resulted from the addition of abscissae — curves IV (ratio 1 : 1) and II ($KHZH_4$ titration). It results that the total basic volume used for titration is equal to the sum of the basic equivalents needed for titrating the 1 : 1 compound which is formed and of the excess of acid.

b. *Conductometric titration*. The potentiometric titration data for $LnCl_3 : KHZH_2$ systems in the ratio 1 : 1 correspond to the results of the conductometric titration for the same ratio. In figure 3 the conductometric titration curve of $LaCl_3 : KHZH_4$ system with NaOH is given.

At the beginning of the titration, the conductivity decreases as a consequence of the formation of the insoluble compound until two NaOH equivalents are consumed, then it remains constant while the third NaOH equivalent is consumed and the anionic compound is formed. The sudden growth of the conductivity is connected with the complete formation of the anionic complex and with the increase in the concentration of hydroxylic ions.

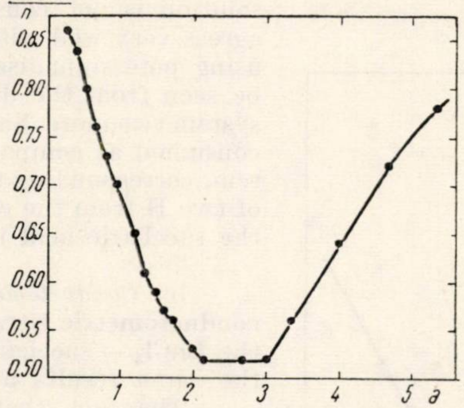


Fig. 3. — Conductometric titration of the $LaCl_3$: $KHZH_4$: NaOH system in the ratio 1 : 1 : 3.

B. *Study of $LaCl_3$: saccharic acid systems*

a. *pH-metric titration.* The above mentioned results were confirmed by the studies performed on $LnCl_3 : H_2ZH_4$ systems. Figure 4 shows that for the potentiometrical titration of the saccharic acid taken alone (curve I), two NaOH equivalents are consumed, corresponding to the neutralization of the two H^+ from carboxylic groups. The potentiometric titrations of $LnCl_3$: saccharic acid system in 1 : 1, 1 : 2 and 1 : 3 ratios show

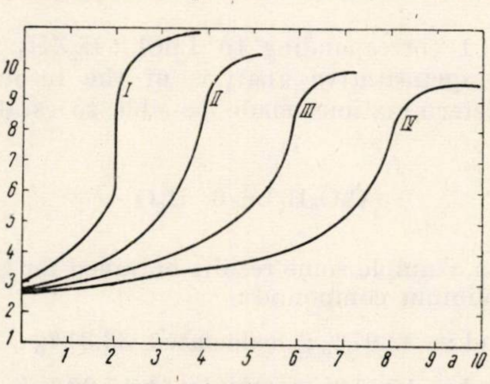


Fig. 4. — pH-metric titration of the $YbCl_3$: H_2ZH_4 system.

I saccharic acid only
II Yb $Cl_3 : H_2ZH_4 = 1 : 1$
III $YbCl_3 : H_2ZH_4 = 1 : 2$
IV Yb $Cl_3 : H_2ZH_4 = 1 : 3$

that the precipitate appears only after one NaOH equivalent is consumed; the titration probably corresponds to the buffering of saccharic acid, resulting in the formation of potassium disaccharate.

Three NaOH equivalents are needed for the formation of the soluble anionic complex, if the NaOH equivalent initially used for buffering the solution is not considered; this result agrees very well with that obtained by using potassium disaccharate. As it may be seen from the diagram, for the 1 : 2 system two more NaOH equivalents are consumed as compared to the 1 : 1 system, corresponding to the neutralization of two H from the carboxylic groups of the saccharic acid in excess.

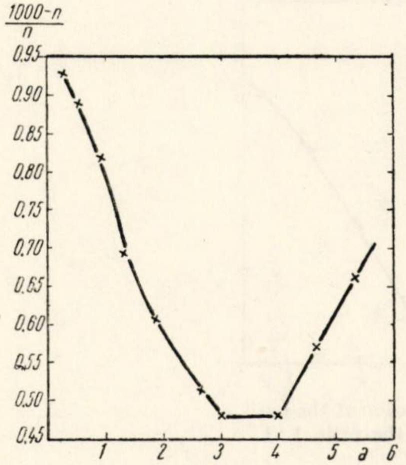


Fig. 5. — Conductometric titration of the $YbCl_3 : H_2ZH_4 :$ NaOH system in the ratio 1 : 1 : 4.

b. *Conductometric titration.* The conductometric titration with NaOH of the $LnCl_3$ — saccharic acid system gave the same results as above (fig. 5).

The fact that by treating the $LnCl_3$ — saccharic acid systems with NaOH, the first NaOH equivalent is consumed for the formation of the potassium disaccharate and not for any cationic compound, was proved by the spectrophotometric study of systems $LnCl_3$ — saccharic acid in acid medium (pH 2.8 to 3.5) by Job's method.

Unlike the studies made on rare earth : gluconic acid[10] where in acid medium two cationic complexes are formed, for $LnCl_3$: saccharic acid Job's method did not indicate the formation of any complexes of this kind.

The ratio 1 : 1 corresponding to $LnCl_3 : H_2ZH_4$ systems was also confirmed by the quantitative analysis of the insoluble compound; C, H and metal determinations made possible to establish the following formula :

$$C_6O_8H_7Ln \cdot 6\ H_2O$$

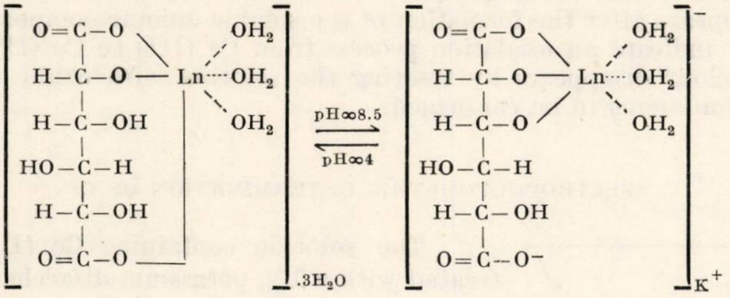
We give as an example some results obtained for the determinations made on the gadolinium compound :

Metal — found : 32.97 %; calculated 33.31 %
Carbon—found : 15.51 %; calculated 15.26 %
Hydrogen—found : 4.19 %; calculated 4.05 %

---

[10] N. A. Kostromina, *Zhur. neorg. Khim.*, **5**, 95 (1960).

The structure of compounds depending on the pH value in the medium, would most likely be as follows :



SPECTROPHOTOMETRIC STUDY

The soluble anionic compound formed in alkaline medium was studied by the spectrophotometric method. The absorption curves in ultra-violet range were drawn both for $LnCl_3$ compounds with saccharic acid in the ratio 1 : 1 and for saccharic acid in the same concentration. At is may be seen in figure 6, the absorption curve for compounds is similar to that corresponding to the acid, the intensity being larger in the first case. The curve for cerium soluble compound (with a peak at 270 mμ) is somewhat different in aspect as well as in intensity, even in comparison with those of other compounds.

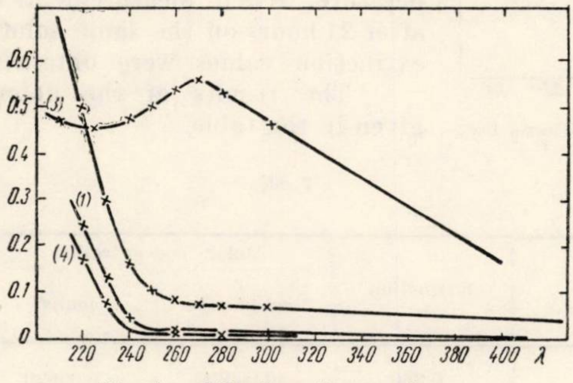


Fig. 6. — UV absorption spectra.

(1) Gd $Cl_3 : H_2ZH_4$
(2) Dy $Cl_3 : H_2ZH_4$
(3) Ce $Cl_3 : H_2ZH_4$
(4) H_2ZH_4 only

The yellow, stable colour of the compound and the high intensity of the absorption made it possible to develop a spectrophotometrical method for cerium determination.

About this yellow compound, we can advance the following remark : although the pH-metric and conductometric titration curves show a quite similar behaviour as compared to other rare earths, the yellow colour which appears after the formation of the soluble anionic compound would probably indicate an oxidation process from Ce (III) to Ce (IV). As the yellow colour disappears by treating the solution with oxalic acid, this assumption seems to be confirmed.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF Ce

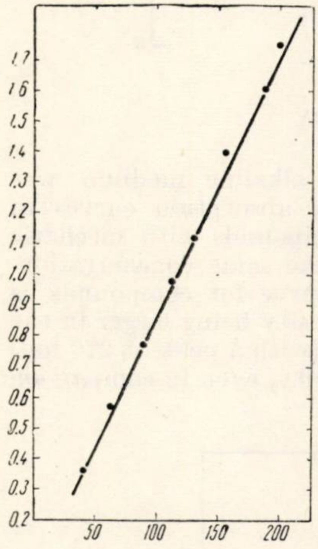


Fig. 7. — Lambert-Beer's law.

The solution containing Ce (III) ion is treated with a 1% potassium disaccharate solution up to complete precipitation. Over the cerium saccharate thus formed, 2% NaOH solution is added. After the precipitate is dissolved, a yellow colour suddenly appears.

Measurements were made at 270 mμ wavelength after 15 to 30 minutes from the dissolving of the precipitate. By plotting the values of extinction depending on the concentration, a straight line was obtained, showing that Lambert-Beer's law is observed in this case (fig. 7).

Determinations were made at room temperature. When measurements were repeated after 24 hours on the same solutions, the same extinction values were obtained.

The results of the determinations are given in the table.

Table

K_m = 2466 λ = 270 mμ

Cerium concentration	Extinction	Molar concentration		Deviation
		calculated	*found*	mg
0.044	0.360	0.00031	0.00029	0.003
0.067	0.565	0.00047	0.00045	0.004
0.089	0.780	0.00063	0.00063	—
0.112	0.980	0.00079	0.00079	—
0.134	1.19	0.00095	0.00096	—
0.156	1.4	0.00112	0.00113	0.001
0.179	1.59	0.00127	0.00128	—
0.201	1.75	0.00143	0.00141	0.003

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 335–341 (1966)

VANADATES. IX

CONDUCTOMETRIC STUDY OF THE V_2O_5–$AgVO_3$ SYSTEM

ILEANA LUKÁCS, CONSTANŢA STRUSIEVICI, EDITH WEISSMAN
and CANDIN LITEANU

Institute of Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania, Cluj

Received August 19, 1965

Silver vanadium "bronzes" behave as *n*-type semiconductors. Conductivity values (on powders) at room temperature are of the order 10^{-1}– 10^{-2} ohm^{-1} . cm^{-1}. All the samples have approximately the same activation energy of the electrical conductivity, about 0.10 eV. The conductance appears to be a function of the V^{4+} content, indicating the probability of conduction through an electron interchange between V^{5+} and V^{4+}. The maximum which appears on the conductivity-composition curve shows the formation of silver vanadium "bronze" phase I.

In the thermic reactions between V_2O_5 and $AgVO_3$, different phases with V^{5+} and V^{4+} content are formed, the so called "bronzes". Two phases with the composition $Ag_xV_m^{4+}V_n^{5+}O_y \, (x < 1, m + n = 2, y \sim 5)$ were identified[1]: the phase I, with $x = 0.29-0.43$; $m = 0.32-0.44$; $n = 1.56-1.68$; $y = 4.96-5.05$, and phase II, with $x = 0.67-0.83$; $m = 0.05-0.12$; $n = 1.88-1.95$; $y = 5.22-5.36$.

The present research uses the conductometric method to see if the formation of these phases is indicated on the composition – property (conductivity) curve in the pseudobinary system V_2O_5–$AgVO_3$, and also to establish the character of electrical conduction of these materials.

Electrical conductivity measurements on the reaction products from different mixtures in molar ratio of Ag_2O to V_2O_5 in the range 1 : 12 — 1 : 1 (table 1) are carried out on powders. The conductivity values found, as expected, have a lower order than those measured on monocyrstals.[2] We remark, at the same time, that our results are not in agreement with those of the cited paper which indicates a higher conductivity of the crystals from the mixture with 30% $AgNO_3$ (the molar ratio Ag_2O to

---

[1] I. Lukács, C. Strusievici and C. Liteanu, *Z. anorg. Chem.* (under press).

[2] O. S. Volzhenskii, M. V. Pashkovskii and L. G. Svekolkina *Zhur. neorg. Khim.* **8**, 255 (1963).

Table 1

Mixtures				Reaction products											
Sample	$AgVO_3$	Ag_2O	V_2O_5	Conductivity (non-sintered powders in N_2 atmosphere)		Chemical composition									
				55°C	280°C	before the measurements				after the thermal treatment in H_2 stream					
	% (mol.)			$\sigma \cdot 10^2$ ($ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$)		Ag^+	V^{4+}	V^{5+}	O^{2-}	Ag^0	Ag^+	V^{3+}	V^{4+}	V^{5+}	O^{2-}
V_2O_5				0.009	0.124	—	0.12	1.88	4.95	—	—	—	0.18	1.82	4.92
(15)	15.3	1	12	0.93	5.78	0.21	0.27	1.73	4.97	—	0.22	—	0.41	1.59	4.90
(18)	18.0	1	10	1.42	10.40	0.24	0.29	1.71	4.98	—	0.25	—	0.41	1.59	4.95
(22 a)	22.2	1	8	2.86	14.80	0.34	0.34	1.66	5.00	—	0.36*	—	1.66	0.34	4.35
(22 b)				1.81	9.75	0.26	0.32	1.68	4.97	—	0.26	—	0.47	1.53	4.90
(28 a)	28.5	1	6	2.76	15.50	0.27	0.31	1.69	4.98	—	0.27	—	0.39	1.61	4.94
(28 b)				3.22	15.10	0.30	0.34	1.66	4.98	—	0.36*	—	1.45	0.55	4.45
(33)	33.0	1	5	2.43	12.60	0.36	0.38	1.62	4.98	—	0.42*	—	1.48	0.52	4.47
(40)	40.0	1	4	1.22	7.11	0.48	0.32	1.68	5.08	—	0.54*	—	1.69	0.31	4.43
(50)	50.0	1	3	0.32	1.95	0.65	0.28	1.72	5.18	—	0.66*	0.07	1.88	0.05	4.32
(58)	58.0	1	2.44	0.17	1.02	0.81	0.23	1.77	5.31	0.78	—	0.19	1.81	—	3.90
(66)	66.0	1	2.00	0.064	0.305	1.03	0.15	1.85	5.44	1.01	—	0.26	1.74	—	3.87
$AgVO_3$	100.0	1	1	0.021	0.095	2.15	0.04	1.96	6.05	1.92	—	0.19	1.81	—	3.90

*) Identified also as metallic silver by X-ray powder diagram.

V_2O_5 is 1 : 4.36) than those of the crystals formed in the mixtures with 25 and 20% $AgNO_3$ (molar ratio 1 : 5.6 and 1 : 7.4). Our measurements on powders show the formation of the product with the highest electrical conductivity in the mixtures with Ag_2O to V_2O_5 ratio in the range of 1 : 6–1 : 8.

By plotting the conductivity against the composition in the pseudobinary system V_2O_5–$AgVO_3$, we obtain a curve (fig. 1) whose maximum, at the composition between 20–40% (mole) $AgVO_3$, shows the formation of the "bronze" — phase I. The formation of the "bronze" — phase II, which occurs[1] in the mixture with more than 50% (mole) $AgVO_3$, is not indicated on the conductivity-composition curve.

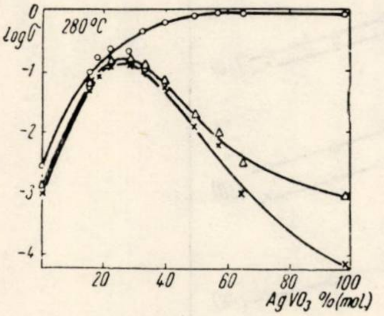


Fig. 1. — Electrical conductivity *vs* composition of the mixtures. Δ—in nitrogen ; x — in oxygen ; o — in hydrogen.

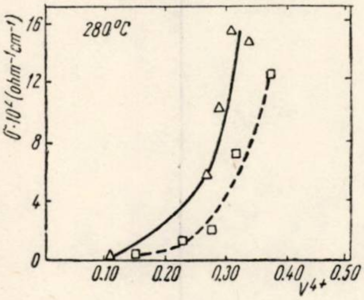


Fig. 2. — Conductivity *vs* V^{4+} content of the reaction products (in nitrogen). Δ — Ag^+ content < 0.36 ; ☐ — Ag^+ content > 0.36.

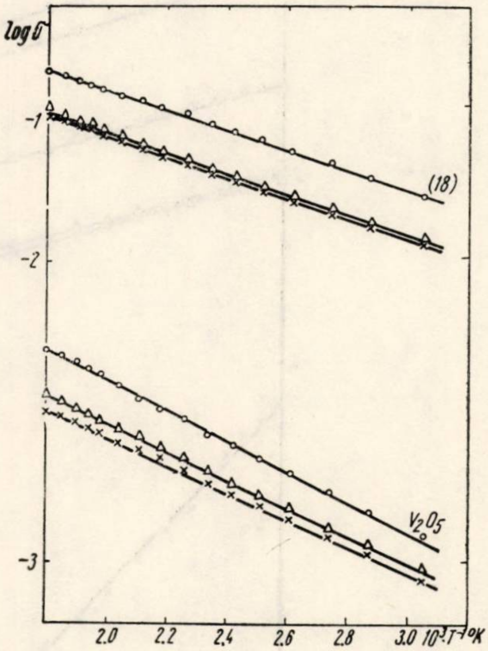


Fig. 3. — Conductivity *vs* T^{-1} for the reaction products of different mixtures. Δ — in nitrogen ; x — in oxygen ; o — in hydrogen.

The conductance appears to be a function of the V^{4+} content (fig. 2), indicating the probability of conduction through an electron interchange between V^{5+} and V^{4+}.

In all cases the conductivity of the products increases exponentially with the temperature (figs. 3–9) indicating a semiconductive behaviour.

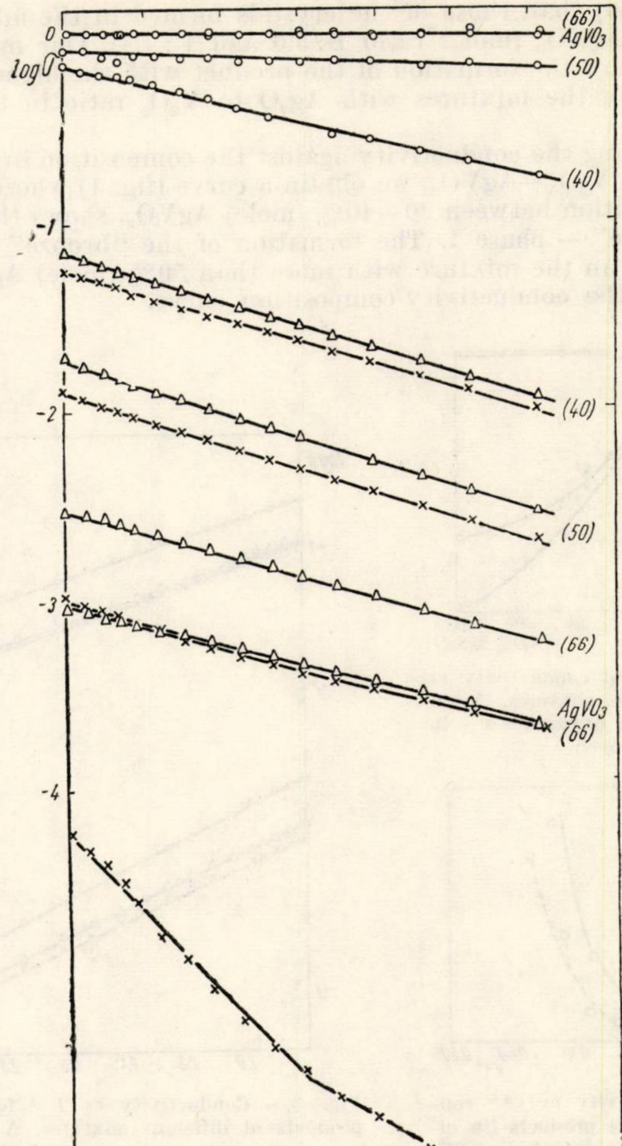
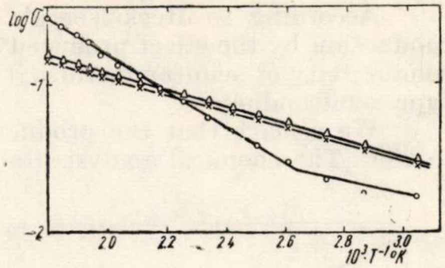


Fig. 4. – Conductivity *vs* T^{-1} for the reaction products of different mixtures.

Fig. 5. — Conductivity *vs* T^{-1} for the reaction product of the mixture (22 a).



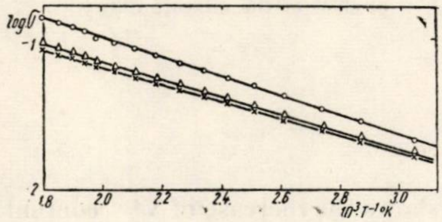
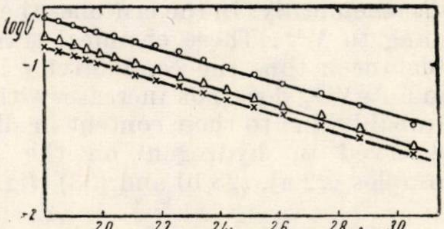


Fig. 6. — Conductivity *vs* T^{-1} for the reaction product of the mixture (22 b).

Fig. 7. — Conductivity *vs* T^{-1} for the reaction product of the mixture (28 a).



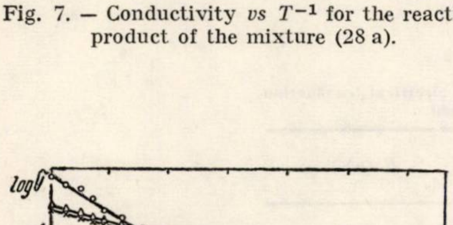


Fig. 8. — Conductivity *vs* T^{-1} for the reaction product of the mixture (28 b).

According to Heckelsberg's criterion[3] of determining the type of conduction by the effect produced by oxygen adsorption on the electrical conductivity of semiconductors, it results that the studied products are *n* type semiconductors.

We remark that the products are reduced in hydrogen by heating to 280°. The chemical analysis (table 1) of V_2O_5, (15), (22 b), (28 a), after the thermal treatment in hydrogen flow, shows the increase of V^{4+} content followed naturally by the decrease in the V^{5+} content. In all the other cases the reduction $Ag^+ \rightarrow Ag^o$ is also shown: in the samples (22 a), (28 b), (33), (40), (50), the presence of metallic silver is indicated only by X-ray powder diagram; in the samples (58), (66) and $AgVO_3$, it is proved also chemically. In the last ones the reduction of V^{5+} is also more advanced going to V^{3+}. These chemical transformations affect the electrical conductance : thus the conductivity in hydrogen of samples (50), (58), (66) and $AgVO_3$ does not increase with temperature (fig. 4), and this fact is probably due to their content in silver metal. The reason of the anomalies observed in hydrogen on the conductivity-temperature curves of samples (22 a), (28 b) and (33) (fig. 5, 8, 9) was not yet clarified.

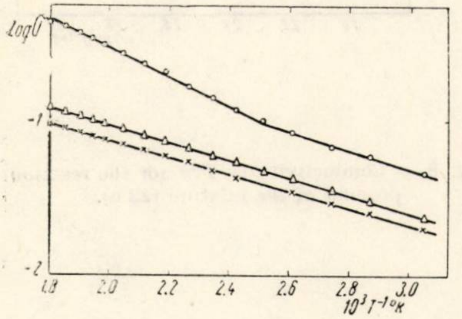


Fig. 9. — Conductivity *vs* T^{-1} for the reaction product of the mixture (33).

Table 2

Activation energies for the electrical conduction (in nitrogen)

Reaction products	E (eV)
(V_2O_5)	0.18
(18)	0.13
(22 a)	0.11
(28 a)	0.12
(50)	0.12
(66)	0.10
($AgVO_3$)	0.10

---

[3] L. Heckelsberg, G. C. Bayley and A. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 371 (1953).

It is shown (table 2) that the activation energy values of the electrical conductivity calculated from the relation

$$\Delta E = 1.98 \times 10^{-4} \frac{\Delta \lg \rho}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} \text{ eV}$$

are about the same for the different reaction products.

EXPERIMENTAL

The products were synthesized by heating V_2O_5 with $AgVO_3$ up to 800° and slowly cooling. The samples for measurements of the conductivity on powders had an average granulation of 0.1 — 0.2 mm. The apparatus employed for measurements was described in a previous article. [4] Measurements were carried out at cooling after heating the samples one hour in nitrogen, oxygen or hydrogen atmosphere at 280°.

[4] D. Barb and E. Weissmann, *Rev. Roumaine Phys.* **9**, 577 (1964).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 343–348 (1966)

SELS COMPLEXES
DE L'ACIDE 5-NITROBARBITURIQUE. IV

COMPLEXES DE L'ACIDE 5-NITROBARBITURIQUE AVEC LE LANTHANE ET LES BASES DU GROUPE DE LA PYRIDINE

MARGARETA P. PONI, MARCEL BOSTAN et NICOLAE IORGA

Académie de la République Socialiste de Roumanie, Filiale de Jassy,
Institut de chimie macromoléculaire «Petru Poni»

Reçu le 28 juin 1965

On a synthétisé des complexes de l'acide 5-nitrobarbiturique avec le lanthane et les bases : pyridine, α, β, γ-picoline, 2,4- et 2,6-lutidine et 2,4,6-collidine. On a établi les domaines de stabilité, l'ordre de réaction et l'énergie d'activation des réactions qui ont lieu pendant le traitement thermique, en utilisant l'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle.

Dans une note antérieure [1] on a présenté une étude thermogravimétrique et thermodifférentielle sur certains complexes de l'acide 5-nitrobarbiturique avec le cerium et des bases du groupe de la pyridine.

Dans le présent ouvrage, en utilisant la même technique de recherche, nous présentons les résultats obtenus en étudiant les sels complexes formés par l'acide 5-nitrobarbiturique avec le lanthane et les bases du groupe pyridinique : pyridine, α, β, γ-picoline, 2,4- et 2,6-lutidine et 2,4, 6-collidine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Une solution aqueuse chaude d'acide 5-nitrobarbiturique (1,8 g) est ajoutée à une solution de base dissoute dans l'eau (pyridine, α, β, γ-picoline) ou dans l'alcool méthylique pour le cas des bases 2,4- et 2,6-lutidine et 2,4,6-collidine (1,5 ml). Au mélange, chauffé jusqu'à la dissolution du précipité formé, on ajoute une solution aqueuse chaude de $La(NO_3)_3$ (2,5 g). (Pour la synthèse du complexe avec β-picoline on a utilisé $La_2(SO_4)_3$). Le précipité formé est filtré, le lendemain, à la trompe à vide, lavé à l'eau, à l'alcool méthylique et à l'éther. Les composés séchés à l'air, sont colorés en bleu-pâle.

---

[1] Mg. P. Poni, N. Iorga, M. Bostan et I. Gabe, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 429 (1965).

L'appareillage utilisé a été déjà mentionné dans les notes [2,3]. La vitesse de chauffage pour les analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles a été de 10°/min.

Résultats analytiques :

$(C_4H_2O_5N_3)_2LaNO_3 \cdot (C_5H_5N)_2 \cdot 10\ H_2O$ *calculé* : La 15,73 ; N 14,27 %
trouvé : La 15,51 ; N 14,22 %

$(C_4H_2O_5N_3)_2LaNO_3 \cdot \alpha\text{-}C_5H_4NCH_3 . 11\ H_2O$ *calculé* : La 16,61 ; N 13,40 %
trouvé : La 16,42 ; N 13,43 %

$[(C_4H_2O_5N_3)_2La]_2SO_4.(\beta\text{-}C_5H_4NCH_3)_6.7\ H_2O$ *calculé* : La 15,91 ; N 14,44 %
trouvé : La 15,95 ; N 14,19 %

$(C_4H_2O_5N_3)_2LaNO_3.\gamma\text{-}C_5H_4NCH_3.12\ H_2O$ *calculé* : La 16,26 ; N 13,12 %
trouvé : La 16,03 ; N 13,92 %

$(C_4H_2O_5N_3)_2LaNO_3.2,4\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2.11\ H_2O$ *calculé* : La 16,34 ; N 13,18 %
trouvé : La 15,91 ;N 13,81 %

$(C_4H_2O_5N_3)_2LaNO_3.(2,6\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2)_2.7\ H_2O$ *calculé* : La 15,69 ; N 14,24 %
trouvé : La 15,74 ; N 14,33 %

$(C_4H_2O_5N_3)_2LaNO_3.2,4,6\text{-}C_5H_2N(CH_3)_3.9\ H_2O$ *calculé* : La 16,77 ; N 13,53 %
trouvé : La 16,68 ; N 13,72 %

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

En soumettant à un traitement thermique les complexes synthétisés, a lieu un procès de déshydratation conformément aux réactions ci-dessous :

$$(C_4H_2O_5N_3)_2LaNO_3.(C_5H_5N)_2.10\ H_2O \rightarrow (C_4H_2O_5N_3)_2LaNO_3.(C_5H_5N)_2 + 10\ H_2O \tag{1}$$

$$\begin{aligned}&(C_4H_2O_5N_3)_2LaNO_3.\alpha\text{-}C_5H_4NCH_3.11\ H_2O \rightarrow\\ &\rightarrow (C_4H_2O_5N_3)_2LaNO_3 \cdot \alpha\text{-}C_5H_4NCH_3 + 11\ H_2O\end{aligned} \tag{2}$$

$$\begin{aligned}&[(C_4H_2O_5N_3)_2La]_2SO_4.(\beta\text{-}C_5H_4NCH_3)_6 \cdot 7\ H_2O \rightarrow\\ &\rightarrow ([C_4H_2O_5N_3)_2La]_2SO_4.(\beta\text{-}C_5H_4NCH_3)_6.4\ H_2O +\\ &+ 4\beta\text{-}C_5H_4NCH_3 + 3\ H_2O\end{aligned} \tag{3}$$

$$\begin{aligned}&(C_4H_2O_5N_3)_2LaNO_3.\gamma\text{-}C_5H_4NCH_3.12\ H_2O \rightarrow\\ &\rightarrow (C_4H_2O_5N_3)_2LaNO_3.\gamma\text{-}C_5H_4NCH_3 + 12\ H_2O\end{aligned} \tag{4}$$

$$\begin{aligned}&(C_4H_2O_5N_3)_2LaNO_3 \cdot 2,4\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2.11\ H_2O \rightarrow\\ &\rightarrow (C_4H_2O_5N_3)_2LaNO_3 \cdot (2,4\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2)_{1/2} +\\ &+ 1/2\ \ 2,4\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2 + 11\ H_2O\end{aligned} \tag{5}$$

$$\begin{aligned}&(C_4H_2O_5N_3)_2LaNO_3.(2,6\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2)_2.7\ H_2O \rightarrow\\ &\rightarrow (C_4H_2O_5N_3)_2LaNO_3.2,6\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2.H_2O +\\ &+ 2,6\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2 + 6\ H_2O\end{aligned} \tag{6}$$

$$\begin{aligned}&(C_4H_2O_5N_3)_2LaNO_3.2,4,6\text{-}C_5H_2N(CH_3)_3.9\ H_2O \rightarrow\\ &\rightarrow (C_4H_2O_5N_3)_2LaNO_3.(2,4,6\text{-}C_5H_2N(CH_3)_3)_{1/2} +\\ &+ 1/2\ \ 2,4,6\text{-}C_5H_2N(CH_3)_3 + 9\ H_2O\end{aligned} \tag{7}$$

---

[2] Mg. P. Poni, N. Iorga şi M. Bostan, *Studii şi Cercetări Sti., Chim., Fil. Iaşi*, **1**, 19 (1963).

[3] Mg. P. Poni, M. Bostan, N. Iorga et I. Gabe, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 619 (1964).

Les courbes thermogravimétriques et thermodifférentielles obtenues sont représentées dans les figures 1—3.

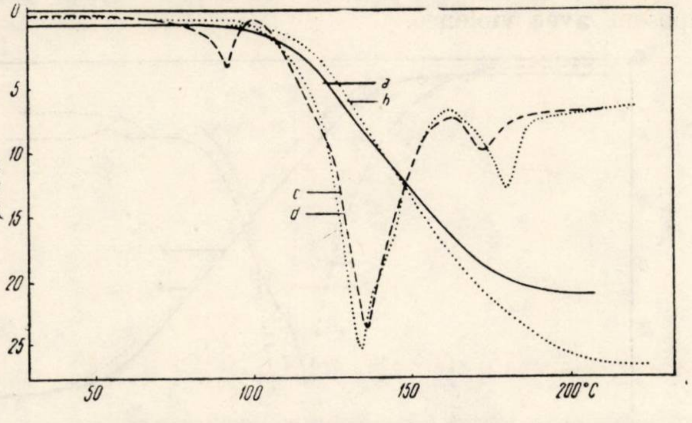


Fig. 1. — Les courbes thermogravimétriques (*a*, *b*) et thermodifférentielles (*c*, *d*) des complexes :
$(C_4H_2O_5N_3)_2\ LaNO_3 \cdot (C_5H_5N)_2 \cdot 10\ H_2O$
$(C_4H_2O_5N_3)_2\ LaNO_3 \cdot 2,4,6\text{-}C_5H_2N(CH_3)_3 \cdot 9\ H_2O$.

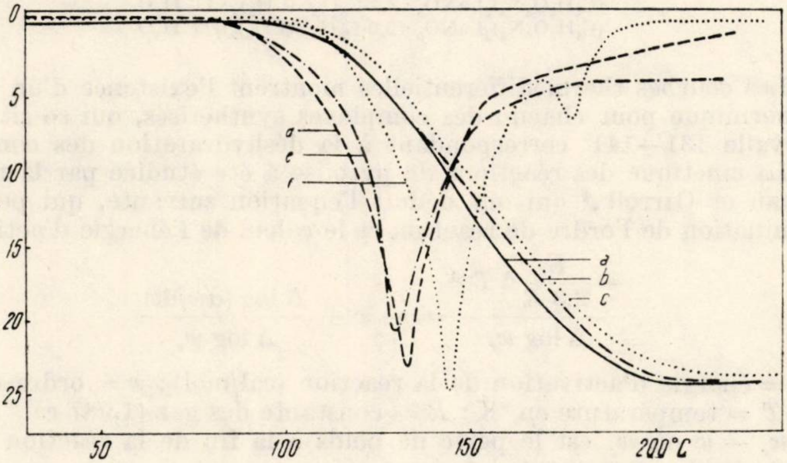


Fig. 2. — Les courbes thermogravimétriques (*a*, *b*, *c*) et thermodifférentielles (*d*, *e*, *f*) des complexes :
$(C_4H_2O_5N_3)_2\,LaNO_3 \cdot \alpha\text{-}C_5H_4NCH_3 \cdot 11\ H_2O$
$(C_4H_2O_5N_3)_2\ LaNO_3 \cdot \gamma\text{-}C_5H_4NHC_3 \cdot 12\ H_2O$
$[(C_4H_2O_5N_3)_2\,La]_2SO_4 \cdot (\beta\text{-}C_5H_4NCH_3)_6 \cdot 7\ H_2O$.

En étudiant ces courbes on observe que tous les complexes perdent de l'eau vers la même température (136°). Seulement les complexes avec β-picoline, 2,4- et 2,6-lutidine et 2,4,6-collidine en outre de l'eau perdent aussi de la base, fait confirmé par les analyses chimiques et aussi par la perte enregistrée à l'aide de l'analyse thermogravimétrique. La perte d'eau aux environs de la même température, nous fait supposer que l'eau est liée de la même façon pour tous les complexes synthétisés et présentés dans cet ouvrage. A une température au-dessus de 300° les complexes se décomposent avec violence.

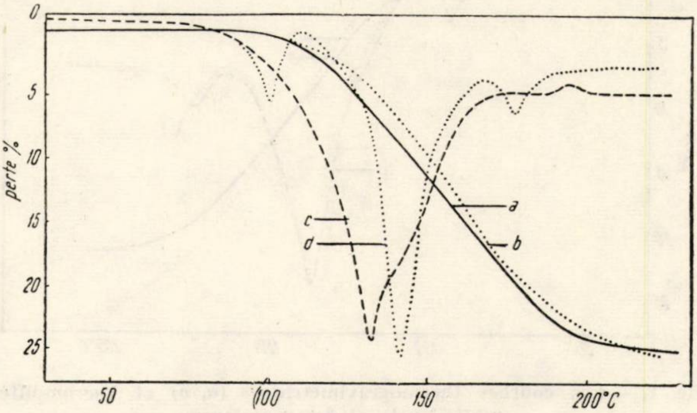


Fig. 3. — Les courbes thermogravimétriques (*a*, *b*) et thermodifférentielles (*c*, *d*) des complexes :
$(C_4H_2O_5N_3)_2LaNO_3 \cdot 2,4\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2 \cdot 11\ H_2O$
$(C_4H_2O_5N_3)_2LaNO_3 \cdot (2,6\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2)_2 \cdot 7\ H_2O$

Les courbes thermodifférentielles montrent l'existence d'un seul pic endothermique pour chacun des complexes synthétisés, qui se situe dans l'intervalle 131—141° correspondant à la déshydratation des complexes.

La cinétique des réactions de pyrolise a été étudiée par la méthode Freeman et Carroll,[4] qui ont déduit l'équation suivante, qui permet la détermination de l'ordre de réaction et le calcul de l'énergie d'activation :

$$\frac{-\dfrac{E}{2,3\,R}\Delta T^{-1}}{\Delta \log w_r} = -x + \frac{\Delta \log (\mathrm{d}w/\mathrm{d}t)}{\Delta \log w_r} \tag{8}$$

où E = énergie d'activation de la réaction (cal/mol) ; x = ordre de réaction ; T = température en °K ; R = constante des gaz (1,987 cal/°K.mol) ; $w_r = w_c - w$ où w_c est le perte de poids à la fin de la réaction et w la perte de poids au temps t.

De la représentation graphique de la fonction $\dfrac{\Delta \log (\mathrm{d}w/\mathrm{d}t)}{\Delta \log w_r}$ fonction de $\dfrac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log w_r}$, il résulte une ligne droite avec la pente $-E/2,3\ R$ dont l'intersection avec l'ordonnée donne l'ordre de réaction. Dans les figures 4 et 5 sont données ces représentations graphiques pour chacune des réactions (1—7).

---

[4] E. S. Freeman and B. B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).

L'énergie d'activation pour les points qui déterminent les droites des figures 4 et 5, à été calculée de l'équation (8). Les valeurs moyennes de l'énergie d'activation et de l'ordre de réaction sont données dans le tableau 1.

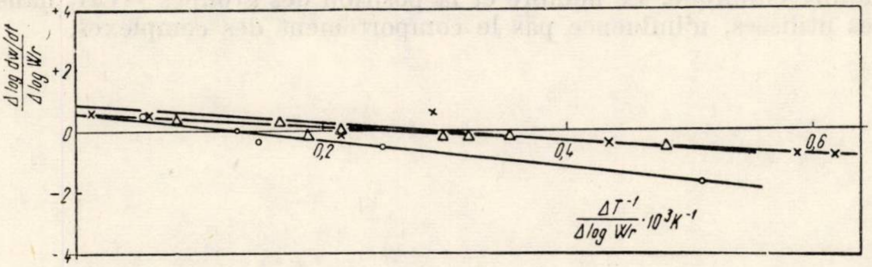


Fig. 4. — Les courbes de la dépendance de la fonction $\frac{\Delta \log dw/dt}{\Delta \log w_r}$ de $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log w_r}$ des complexes :

$[(C_4H_2O_5N_3)_2 La]_2 SO_4 \cdot (\beta\text{-}C_5H_4NCH_3)_6 \cdot 7 H_2O$ — 0 —
$(C_4H_2O_5N_3)_2 LaNO_3 \cdot \alpha\text{-}C_5H_4NCH_3 \cdot 11 H_2O$ — △ —
$(C_4H_2O_5N_3)_2 LaNO_3 \cdot 2,4\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2 \cdot 11 H_2O$ — X —

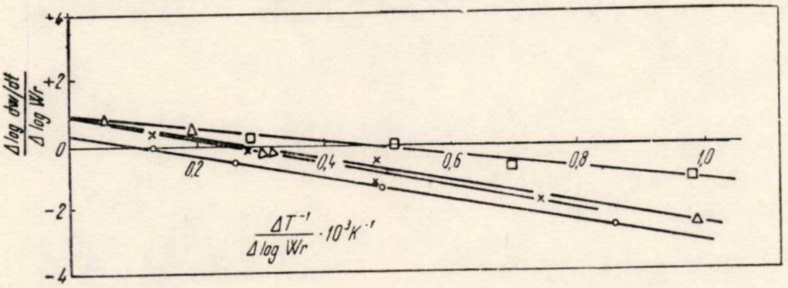


Fig. 5. — Les courbes de la dépendance de la fonction $\frac{\Delta \log dw/dt}{\Delta \log w_r}$ de $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log w_r}$ des complexes :

$(C_4H_2O_5N_3)_2 LaNO_3 \cdot \gamma\text{-}C_5H_4NCH_3 \cdot 12 H_2O$ — 0 —
$(C_4H_2O_5N_3)_2 LaNO_3 \cdot (C_5H_5N)_2 \cdot 10 H_2O$ — △ —
$(C_4H_2O_5N_3)_2 LaNO_3 \cdot (2,6\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2)_2 \cdot 7 H_2O$ — X —
$(C_4H_2O_5N_3)_2 LaNO_3 \cdot 2,4,6\text{-}C_5H_2N(CH_3)_3 \cdot 9 H_2O$ — □ —

Tableau 1

Les valeurs moyennes de l'ordre de réaction x et de l'énergie d'activation E des réactions de déshydratation (1—7)

Réaction	x	E (Kcal/mol)
1	0,9	15,895
2	0,8	15,102
3	0,6	20,400
4	0,4	16,468
5	0,6	12,665
6	0,9	16,304
7	0,9	18,582

Les valeurs de l'énergie d'activation du même ordre de grandeur, nous font supposer que les complexes de l'acide 5-nitrobarbiturique avec le lanthane et des bases du groupe de la pyridine sont semblables comme structure chimique. Le nombre et la position des groupes $-CH_3$ dans les bases utilisées, n'influence pas le comportement des complexes.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 349–355 (1966)

RÖNTGENOGRAPHIC STUDY OF $MnBr_2[OP(Ph)_3]_2$

D. NEGOIU and D. CIOMÂRTAN

Institute of Inorganic Chemistry of the Academy of the Socialist Republic
of Romania, Bucharest

Received May 22, 1965

This paper deals with the parameters of the crystal unit cell of $MnBr_2$ $[OP(Ph)_3]_2$ by means of Debye-Sherrer X-ray photographs with the available technical equipment. The above substance crystallizes in the monoclinic system with the parameters of unit cell as : $a_1 = 24.33$ Å ; $a_2 = 14.33$ Å ; $a_3 = 13.18$ Å ; $\hat{\beta} = 93°$, including seven molecules in its volume. Further density and crystallographic determinations were used in order to complete this study.

Introduction. $MnBr_2[OP(Ph)_3]_2$ has been prepared by D.M.L. Goodgame and F. A. Cotton [1] as well as by D. Negoiu and C. Furlani.[2] The absorption spectrum of this combination has been interpreted from the point of view of the ligand field theory by D. Negoiu and C. Furlani.[2] In another paper [3] it has been shown that the salt prepared by Naldini [4] and supposed to be $MnBr_2[P(Ph)_3]_2$, is in fact $MnBr_2[OP(Ph)_3]_2$.

In the following, we shall try to make a röntgenographic study on $MnBr_2[OP(Ph)_3]_2$ in order to obtain the dimensions and the angle of its crystal unit cell. In order to carry out this study and since we have not yet been able to get the best single crystal of this combination, necessary to work by the rotating crystal method, the powder Debye-Sherrer's technique has been used.

Since the crystallographic preliminary study indicates a monoclinic system, we have used a method developed by W. Zachariasen [5] for calculating the monoclinic systems.

Theoretical part. As the Zachariasen method is a very new one, we considered necessary to give briefly the principle of this method, because in this way, the understanding of our paper is facilitated.

---

[1] D. M. L. Goodgame and F. A. Cotton, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3735.

[2] D. Negoiu and C. Furlani, *Accad. Naz. dei Lincei—Rend.-Sc.-fis. mat. e nat.*, **35** (1963).

[3] D. Negoiu, *Studii şi Cerc. Chim. Bucharest* (under press).

[4] L. Naldini, *Gazz. chim. Ital.*, **90**, 1337 (1960).

[5] W. Zachariasen, *Acta Crist.*, **16**, 784 (1963).

All experimental data are written in the form $S_i = \sin^2\theta_i$, where θ = diffraction angle. For the monoclinic system, the following equation is valid :

$$\sin^2\theta_i = \frac{\lambda^2}{4}\left[\frac{H^2}{a_1^2\sin^2\beta} + \frac{K^2}{a_2^2} + \frac{L^2}{a_3^2\sin^2\beta} \pm \frac{2HL\cos\beta}{a_1 a_3\sin^2\beta}\right] \qquad (1)$$

which may be written as :

$$S_i = H_i^2 A_1 + K_i^2 A_2 + L_i^2 A_3 \pm 2H_i L_i A_{13} = T_i + K_i^2 A_2 \qquad (2)$$

By establishing the differences $S_i - S_j = (K_i^2 - K_j^2).A_2$, a set of repeatable values in the ratios : 1 : 3 : 4 : 5 : 7 . . . which would indicate a primitive structure may be obtained or in the ratios : 4 : 8 : 12 : 16 : 20 . . ., which would indicate a centered structure. By taking the lowest repeatable values, A_2 is thus obtained, from which the a_2 axis of an elementary cell results easily.

One may proceed to the differences $S_i - K_i^2 \cdot A_2$, where K_i takes all values ranging from 0 to 9 and thus another set of values is obtained. T_i values correspond to the vectors of reciprocal space lattice, in *xy* plane or (*HOL*) plane.

If we consider the four T_i values in the relation :

$$2(T_i + T_j) = T_k + T_l \qquad (3)$$

then it might be possible to obtain the relation :

$$2(T_{H_1,0,L_1} + T_{H_2,0,L_2}) = T_{H_2-H_1,0,L_2-L_1} + T_{H_2+H_1,0,L_2+L_1} \qquad (4$$

These four T_i values form a "tetrad" and the quantity

$$\pm n = \begin{vmatrix} H_1 L_1 \\ H_2 L_2 \end{vmatrix} \qquad (5)$$

defines the "tetrad order". When $n = 1$ in the reciprocal plane, one can get the shortest vectors b_1 and b_3 between the points : 001 ; 100 ; 101 ; $10\bar{1}$ and thus, the vectors of direct lattice a_1' and a_2', as well as $\hat{\beta}$ angle by means of a well-known transformation is easily obtained.

Due to the fact that we have several tetrads, the tetrad which verifies most experimental data according to the equation (2), when the T_i and S_i experimental values have been recalculated, is chosen as valid.

When a tetrad is taken with $n > 1$, then $1/n$ of experimental data will be verified, and in this case the axial transformations with the modulus "*n*", must be effected.

The chosen cell is then represented in the direct lattice, and the shortest distances between the lattice points are taken as the parameters of the unit cell.

The number of molecules from the unit cell, is estimated by the formula[6] : $$N/n = \frac{V \cdot \rho}{1.6604\, M} \qquad (6)$$

where :

N = number of molecules from the true cell;
n = tetrad order;
ρ = experimental density;
V = unit cell volume;
M = molecular weight.

RESULTS AND DISCUSSION

Diffraction patterns have been obtained by making use of the TUR — M60 Röntgen apparatus with Cu anticatode tube from which K_α radiation was used. The other radiations have been avoided using Ni foils as filters. Because the compound exhibits fluorescence under X-rays, we have not obtained a great number of lines on the film.

The experimental density has been determined by the flotation method using an ethyl ether — carbon tetrachloride mixture in which our complex is practically insoluble.

On the films obtained in a common camera of 57.3 mm diameter, only eight lines were clearly observed.

On each photo the distances "$2l$" between the lines have been measured with a comparator microscope MIR 12 and the average value was taken. This value was corrected, subtracting the diameter "d" of the sample.

Table 1

Experimental data for several lines

Line number	$2l$ mm	$2l - d$ mm	θ_i	$\sin \theta_i$	$S_i = \sin^2 \theta \times 10^5$
1	16.60	16.51	8.26	0.14387	2064
2	20.76	20.67	10.34	0.17949	3222
3	24.92	24.83	12.42	0.21478	4626
4	29.06	28.97	14.48	0.25004	6252
5	32.97	32.88	16.44	0.28301	8009
6	38.15	38.06	19.03	0.32607	10631
7	45.54	45.45	22.72	0.38623	14917
8	49.20	49.11	24.55	0.41548	17263

By taking the differences $S_i - S_j$, we have obtained the values as given in table 2.

Three values have been chosen for $(K_i^2 - K_j^2).A_2$, which are repeated in the ratios : 4 : 8 : 12 : 16 : 20 : . . ., showing a centered structure in agreement with previously crystallographic studies.

---

[6] R. W. D'Eye and E. Wait, "X-ray Powder Photography in Inorganic Chemistry", London, Butterworths, 1960.

Table 2

The values for the differences $S_i - S_j$

No	$S_i - S_j$	No	$S_i - S_j$	No	$S_i - S_j$	No	$S_i - S_j$
1	1158	8	3030	15	6005	22	10291
2	1404	9	3383	16	6632	23	11011
3	1626	10	4188	17	6908	24	11645
4	1757	11	4286	18	7409	25	12637
5	2346	12	4379	19	8567	26	12853
6	2562	13	4787	20	8665	27	14041
7	2622	14	5845	21	9254	28	15199

These values are as follows :

1	1158	2316	3474	4632	5790
2	1626	3252	4878	6504	8130
3	2346	4692	7038	9384	11730

From these numbers, three possible values for A_2 noted by : $A_{21} = 289.5 \times 10^{-5}$, $A_{22} = 406.5 \times 10^{-5}$, $A_{23} = 586.5 \times 10^{-5}$ are obtained. With these, three a_2 possible axes for the direct unit cell are obtained as follows : $a_{21} = 14.33$ Å ; $a_{22} = 12.09$ Å ; $a_{23} = 10.07$ Å. Value A_{21} has been chosen as the most adequate since for this value the greatest number of recurrences is indicated in table 3. The other possible values (A_{22} and A_{23}) do not lead to a good agreement with experimental data.

We give below the difference table : $T_i = S_i - K_i^2 . A_2$ where $K_i = 0, 1, 2, 3 \ldots$

As we see in table 3, from $T_i = 4626 - 16\ A_{21} \approx 0$ the (040) indices for the third line are obtained. Also a great number of recurrences are observed in accordance with Zachariasen's theory. They are considered possible T_i values.

From table 3 we have obtained T_{14} and $T_{16} - T_{30}$ listed in table 4

Table 3

The values for the relation $T_i = S_i - k_i^2 \cdot A_2$

No	S_i	$S_i - A_{21}$	$S_i - 4\,A_{21}$	$S_i - 9\,A_{21}$	$S_i - 16\ A_{21}$
1	2064	1775	906	—	—
2	3222	2933	2064	617	
3	4626	4337	3468	2021	≈0
4	6252	5963	5094	3647	1620
5	8009	7720	6851	5404	3377
6	10631	10342	9473	8026	5999
7	14917	14628	13759	12312	10285
8	17263	16974	16105	14658	12631

Table 4

The T_i selected values

No	T_i	No	T_i	No	T_i	No	T_i	No	T_i	No	T_i
1	101	6	225	11	405	16	906	21	3450	26	8009
2	129	7	288	12	445	17	1620	22	3647	27	10342
3	183	8	319	13	515	18	1775	23	4626	28	13759
4	202	9	375	14	617	19	2064	24	5990	29	14628
5	216	10	385	15	858	20	3222	25	7720	30	16105

The other T_i values from table 4 are their submultiples according to the relation[5]:

$$T_i = \frac{n^2}{m^2} T_j \tag{7}$$

and must be taken as possible T_i values. T_i values thus obtained lead to a great number of tetrads according to relation (3).

In table 5, the tetrads obtained with the lowest values of $T_k + T_1$ are recorded.

Table 5

The tetrads obtained with the lowest values of $T_k + T_l$

Tetrad number	i	j	$2(T_i+T_j)$	k	l	T_k+T_l	$b_1\times10^{-2}$	$b_3\times10^{-2}$	$c\times10^{-2}$	$d\times10^{-2}$
1	1	4	606	7	8	607	4.12	5.83	6.96	7.94
2	3	4	770	2	14	773	5.55	5.83	4.66	10.41
3	5	7	1008	1	16	1007	6.96	6.96	4.12	12.35
4	2	9	1008	1	16	1008	5.55	7.33	4.12	12.35
5	6	7	1026	10	14	1029	6.15	6.96	8.05	10.41
6	6	8	1088	12	14	1089	6.15	7.33	8.65	10.41
7	4	9	1154	13	14	1159	5.83	7.84	9.31	10.41
8	3	11	1176	8	15	1177	5.55	8.25	7.33	12.02
9	5	11	1242	10	15	1243	6.03	8.25	8.05	12.02
10	15	18	5266	17	22	5267	12.02	17.28	16.51	24.77

From all tetrads, we have chosen those from the above table, since the reciprocal cells may be easily built with b_1, b_3, c and d, edges and diagonals respectively, the axial transformations being unnecessary.

Passing from the reciprocal to the direct lattices, a number of "10" testing unit cells are obtained (table 6).

The volume "V" of these testing cells and N/n — the number of molecules included in them, knowing that $\rho_{exp} = 1.51$ g/cm³, are also given in table 6.

The testing cell with the parameters : $a_1 = 24.33$ Å, $a_2 = 14.33$ Å; $a_3 = 17.18$ Å. $\beta = 93°$ verified the best $T'_i = T_i.4/\lambda$ values by means of recalculation with relation (2), when the integer indices (HOL) ranging

Table 6

The testing unit cells

Cell number	a_1 (Å)	a_3 (Å)	a_2 (Å)	V (Å^3)	N/n	β^0	sin β
1	24.33	17.18	14.33	5982	7.05	93	0.99863
2	23.87	22.73	14.33	5802	6.85	130	0.75147
3	28.25	24.45	14.33	5817	6.86	144	0.58779
4	31.45	23.81	14.33	6154	7.26	145	0.57358
5	16.83	14.88	14.33	3466	4.09	104.5	0.96815
6	16.56	13.91	14.33	3240	3.82	101	0.98163
7	17.24	12.65	14.33	3108	3.67	86	0.99452
8	20.79	14.00	14.33	3612	4.26	120	0.86603
9	18.21	13.31	14.33	3160	3.73	114.5	0.90996
10	8.97	6.24	14.33	743	1	112	0.92718

from 0 to 9 are introduced. This fact proves that this testing cell has a real value.

If with this cell we try to build up a direct lattice, the shortest vectors are even : a_1, a_2, a_3, as given above.

The parameters of the unit cells 1 and 7 (table 6) prove to be good because both of them verified a great number of T_i'.

Since the unit cell 7 contains ∼3.5 molecules, it is reasonable to consider as a true unit cell, that containing 7 molecules i.e. cell 1. The differences between the cells 1 and 7 are due to the a_1 parameter of the cell 1, twice greater than the a_3 parameter of the cell 7.

The unit cells built with tetrads 6, 7, 9 and 10 with $n > 1$, have a volume twice or seven times less than the volume of the cell 1.

The number of molecules from these cells multiplied by two or seven, gives the even number of molecules from the cell 1.

If the values T_i' are recalculated using the parameters of these cells, a smaller number of values than the cell 1 and 7 are verified.

The cells 5 and 8 proved to be accidental by verifying only 8−9, T_i' values. The molecule number of these cells, being approximately 4, is not in a simple ratio with number 7.

One can be easily converted from the cells 2, 3 and 4 verifying a smaller number of T_i, into the unit cell 1 and 7 by making use of the conventional choice of axes.

In the direct lattice built with cell 4, we find again the parameters of the cell 3, and if we consider the shortest distances between the lattice points as axes, we find again the parameters of the cells 1, 2 and 7.

One can also convert by axial transformations from the cells 6, 9 and 10, into the cell 7, and hence doubling one of its parameters to the unit cell 1.

Table 7 summarizes the T_i' values recalculated for 1, 2, 7 and 9 cells, using relation (2).

In this table the indices *HOL* of the lines are shown. By passing from T_i to S_i values (table 3) and by adding at (*HOL*) indices the "*K*"

Table 7

The T'_i values recalculated for 1, 2, 7 and 9 cells

No	$T'_i \times 10^{-5}$	$T'_i \times 10^{4}$	1		2		7		9	
			T'_i recalc.	*HOL*	T'_i recalc.	*HOL*	T'_i recalc.	*HOL*	T'_i recalc.	*HOL*
1	101	16.99		100						
2	129	21.71				101				
3	183	30.79				100				
4	202	33.99		001		001		100		
5	216	36.34	35	201						100
6	225	37.86								
7	288	48.46		101						
8	319	53.68								
9	375	63.10		$10\bar{1}$				101		
10	385	64.78								101
11	405	68.15	69.7	202						001
12	445	74.88			72	201				
13	515	86.66	86	102	82	102		101		
14	644	108.36				$10\bar{1}$		$10\bar{1}$		
15	858	144.37	139	402						$10\bar{1}$
16	906	152.45	157	303	158	302				
17	1620	272.5	272	503			267	102	267	301
18	1775	298.6	298	504	289	402	305	$10\bar{2}$	299	$20\bar{1}$
19	2064	347.2	344	204	357	$40\bar{4}$	349	202	342	302
20	3222	542.1							555	303
21	3450	580.5	582	205	591	501	572	103	588	$20\bar{2}$
22	3647	613.6	625	501			616	$30\bar{2}$		
23	4626	778.3	775	903			786	303	777	$10\bar{3}$
24	5990	1007.9			1007	204	1005	502	1015	$20\bar{3}$
25	7720	1299.0							1296	$10\bar{4}$
26	8009	1347.6	1351	$40\bar{4}$	1349	107	1345	$60\bar{1}$		
27	10342	1740.1	1757	$80\bar{2}$	1754	$60\bar{2}$	1737	305		
28	13759	2315.1					2316	$80\bar{1}$	2315	805
29	14628	2461.3	2460	$10\bar{8}$			2464	$60\bar{4}$		
30	16105	2709.9	2702	$80\bar{4}$	2706	$70\bar{3}$			2718	407

values, correct *HKL* indices are obtained for each of the experimental lines.

The rate of T'_i verifications in the lowest part of this table, shows the correct choice of T_i data from table 3 (if S_i values are recalculated, all the data from table 3 are found again). The T_i values selected by relation (7) are less verified, because they have a more arbitrary character and they lead to many accidental tetrads. It is absolutely necessary to find the lower values for T_i based on relation (7), because these have small indices 001, 101, etc., leading therefore directly to a_1 and a_3 axes. Moreover, this fact is necessary when there is a small number of experimental lines.

It may be concluded that using Zachariasen's method, the experimental röntgenographic data can be interpreted, leading finally to the parameters of the unit cell.

Acknowledgments. The authors wish to express their thanks to Assistant Prof. Dr. I. C. Popescu from the Geology-Geography Faculty for his kindness in helping them in the crystallographic measurements.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 349–355 (1966)

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 357–362 (1966)

LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DU SYSTÈME CATALYTIQUE $NiO-Al_2O_3$ AVEC ADJONCTION D'OXYDE DE LITHIUM

I.V. NICOLESCU, A. POPESCU, A. IONESCU et L. BĂRBAT

Université de Bucarest, Chaire de Chimie Technologique, Laboratoire de Catalyse Organique, Bucarest

Reçu le 8 juillet 1965

On a étudié les systèmes catalytiques $NiO - Al_2O_3$, du point de vue de la variation de la conductivité électrique, par rapport à la température, à la concentration de NiO (3–36,6 %) et à l'adjonction de Li_2O (2 %). On a signalé la présence d'un minimum de la conductivité électrique, pour une concentration de 5,44 % NiO et celle d'un domaine d'augmentation de la conductivité électrique, pour des concentrations réduites de NiO (3 – 5,44 % NiO). Les systèmes sont caractérisés par l'existence d'une concentration limite des ions de nickel avec différentes valences et des ions d'oxygène avec un excès de charge. L'introduction de Li_2O modifie la densité et la nature des défauts du réseau.

Parmi les recherches sur les propriétés physiques qui caractérisent les catalyseurs solides, on remarque une importance particulière accordée aux recherches qui se réfèrent à la conductivité électrique spécifique des systèmes semi-conducteurs.

Ce genre de recherches a permis parfois d'établir des corrélations qui peuvent être utilisées pour apprécier l'activité réelle des catalyseurs, ainsi que pour une meilleure compréhension du mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes.[1-4]

La plupart des travaux publiés[5-9] se réfèrent à l'étude de la conduc-

---

[1] TH. TH. VOLKENSTEIN, *Adv. Catalysis*, **9**, 818 (1957).

[2] G. M. SCHWAB, *Z. Elektrochem.*, **60**, 772 (1956).

[3] TH. TH. VOLKENSTEIN, *Zhur. fiz. Khim.*, **26**, 1462 (1959).

[4] V. B. SANDOMIRSCHI, *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, **61**, 369 (1952).

[5] K. HAUFFE, *Angew, Chem.*, **67**, 189 (1955).

[6] H. C. ROBINSON et R. J. VERMHEY, *Bull. Soc. Chim. France*, **3–4**, 120 (1949).

[7] G. PARAVANO, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1452 (1953).

[8] K. L. MATVEEV et D. K. BORESKOV, „*Voprosi Kinetiki i Kataliz*", vol. III, Acad. Sci. SSSR. p. 165, 1955.

[9] V. E. STERLING, P. WOLTZ et S. WELLES, *J. Amer. Chem. Soc.*, **31**, 5227 (1953)

tivité électrique par rapport à la température ou au milieu de réaction, de certains composants catalytiques purs comme : NiO ; ZnO ; Cr_2O_3 ; Fe_2O_3, etc. et il n'y a que rarement qu'on considère les systèmes catalytiques complexes, formés de : composant actif — support — promoteur.

Dans des recherches antérieures, [10] concernant les catalyseurs utilisés dans les réactions d'aromatisation des hydrocarbures, nous avons montré que le solide actif du point de vue catalytique doit être regardé comme un système complexe et qu'à l'établissement des propriétés catalytiques, y compris des propriétés électroniques, doivent participer tous les composants du catalyseur.

De cette manière, les études concernant la corrélation des propriétés physiques avec l'activité réelle des catalyseurs, peuvent être beaucoup plus utiles et conformes à la réalité.

Nous avons montré que l'activité réelle des systèmes catalytiques à base de nickel — alumine, dans la réaction de déhydrocyclisation du *n*-heptane s'accroît avec l'augmentation du pour-cent de nickel ; de même, entre l'activité des catalyseurs mentionnés et l'énergie d'activation de la conductivité électrique, il existe une bonne corrélation.

En développant ces recherches, nous nous sommes proposé d'étudier la variation de la conductivité électrique par rapport à la température, pour les systèmes $NiO-Al_2O_3$, oxydés et réduits, par rapport aux différentes concentrations de nickel et aux adjonctions de Li_2O.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans le tableau n° 1, nous avons inscrit la composition, ainsi que le symbole des systèmes qui font l'objet de notre étude. Ces systèmes, par réduction, conduisent aux catalyseurs $Ni-Al_2O_3$ utilisés couramment dans les réactions d'hydrogénation ou dans les réactions de conversion du méthane.

Les systèmes de la série I—IV ont été préparés par l'imprégnation du support d'alumine avec des solutions concentrées d'azotate de nickel. Pour la préparation des systèmes de la série I'—IV', ayant une adjonction de Li_2O 2% le support d'alumine a été imprégné avec une solution qui contient de l'azotate de nickel et de l'azotate de lithium dans les rapports de pourcentage qui correspondent aux compositions indiquées dans le tableau n° 1. Les produits obtenus ont été séchés à 80° et 110°, soumis à un prétraitement thermique à 300°, dans un courant d'air et ensuite calcinés à 480°.

Pour toutes les préparations l'alumine support a été obtenue en précipitant l'hydroxyde avec du carbonate d'ammonium et de l'ammoniac, dans une solution diluée (18%) d'azotate d'aluminium c.p.

La variation de la conductivité électrique, avec la température, a été étudiée en déterminant le résistance électrique. Nous avons utilisé des pastilles de catalyseur et des électrodes de platine. Le contact entre les électrodes et la pastille est assuré à l'aide d'un montage à ressort.

---

[10] I. V. Nicolescu et A. Popescu, *Rev. de Chim. Acad. Bucarest* **4**, 75 (1959) ; *Stud. şi Cercet. Chim. Acad. Bucarest* **2**, 135 (1955).

Tableau 1

Composition des systèmes : $NiO-Al_2O_3$

Symbole	Système	NiO %	Symbole	Système	NiO %	Li_2O %
I	$NiO-Al_2O_3$	36,6	I^1	$NiO-Al_2O_3$	36,0	2
II	$NiO-5\ Al_2O_3$	10,2	II^1	$NiO-5\ Al_2O_3$	10,0	2
III	$NiO-10\ Al_2O_3$	5,44	III^1	$NiO-10\ Al_2O_3$	5,44	2
IV	$NiO-19\ Al_2O_3$	3,0	IV^1	$NiO-19\ Al_2O_3$	3,0	2

Toutes les déterminations ont été faites en présence de l'air, les épreuves ayant été au préalable stabilisées thermiquement ou dans un courant continu et constant d'hydrogène. Dans ce dernier cas, les épreuves ont été auparavant réduites à l'aide de l'hydrogène pur, jusqu'à une résistance électrique constante.

Les résultats obtenus ont été exprimés dans les coordonnées $\log \sigma$, $1/T.10^3$, pour le domaine entre 200° et 380°.

PRÉSENTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS

La conductivité électrique de ces systèmes — série I—IV — décroît avec la diminution de la concentration de NiO dans le mélange, à l'exception du système à NiO 3% (courbe 1). La conductivité électrique de ce système est approximativement dix fois plus grande que celle du système qui contient NiO 5,44% (courbe 2, système III) et qui possède la conductivité électrique minimum. Cette remarque résulte de manière plus évidente, de la figure 2.

Le point de transition — le minimum de la conductivité électrique —, qui correspond à la composition de 5,44% NiO, est indépendant de la température. Cet accroissement de la conductivité électrique pour les compositions qui possèdent pe petites concentrations de NiO (sous 5,44%), montre que dans ce domaine, la concentration des ions Ni^{3+} augmente.

Une observation analogue a été faite à l'occasion des recherches de susceptibilité magnétique, qui ont été effectuées sur des systèmes à compositions à peu près similaires. [11-14]

La présence des concentrations plus élevées de Ni^{3+}, dans les systèmes I—IV, peut être expliquée par la nature du support (Al_2O_3) et par la

[11] G. M. Schwab, G. Block et D. Schultze, *Angew. Chem.*, **3**, 101 (1959).

[12] A. Popescu, E. Baiulescu et C. Hoffman, *Anal. Univ. București, Chim*, **42**, 147 (1963).

[13] F. N. Hill et P. W. Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2522 (1949).

[14] L. Moore et P. W. Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 697 (1956).

grande dispersion du NiO, qui favorise la réaction d'oxydation du nickel et d'apparition des ions d'oxygène ayant un excès de charge :

$$2\,\mathrm{Ni}^{2+}\mathrm{O}^{2-} + \frac{1}{2}\,\mathrm{O}_2 \longrightarrow 2\,\mathrm{Ni}^{3+} + 3\,\mathrm{O}^{2-}$$

Dans ces systèmes (à petites concentrations de nickel), la présence d'une certaine concentration de Ni^{3+} peut produire un accroissement de la conductivité électrique, l'équilibre de concentration $Ni^{2+} \rightleftarrows Ni^{3+}$, étant facilement déplacé vers le Ni^{3+}. A mesure que la quantité de NiO du système augmente, le rapport des concentrations Ni^{2+} et Ni^{3+} est déplacé en faveur du Ni^{2+} et la conductivité électrique varie de la manière qui correspond au type de semi-conducteur P, caractéristique pour l'oxyde de nickel.

Ces interactions se réfèrent particulièrement aux ions de nickel de la couche superficielle, où le contact avec l'atmosphère oxydante est maximum. Cette explication est confirmée aussi par les résultats que nous avons obtenus, en étudiant la conductivité électrique des systèmes du groupe I′ — IV′, qui contiennent 2% Li_2O, résultats inscrits dans la fig. 2. On remarque qu'on obtient le même minimum de la conductivité électrique, toujours pour une concentration NiO 5,44%, comme dans les systèmes sans adjonction. On remarque également un grand accroissement

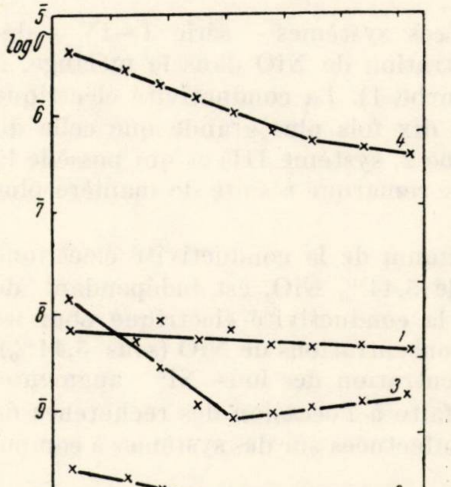


Fig. 1. — La variation de la conductivité électrique dans l'air, systèmes $NiO-Al_2O_3$, en fonction de la température, à différentes concentrations de NiO :

1, NiO 3% ; *2*, NiO 5,44% ; *3*, NiO, 10,2% *4*. NiO 36,6.%

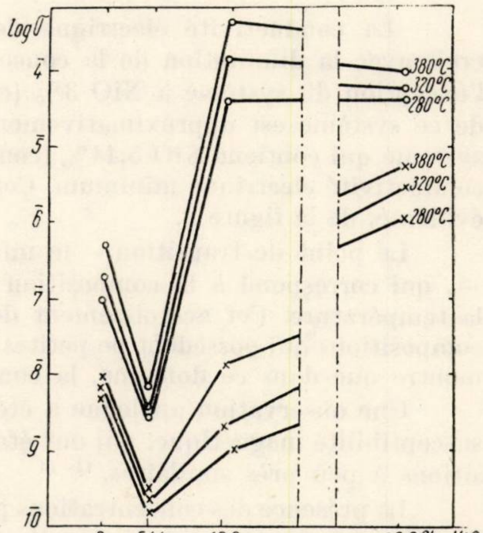


Fig. 2. — Les isothermes de la conductivité électrique des systèmes $NiO-Al_2O_3$, oxydés, avec et sans adjonction de Li_2O en fonction de la concentration :

x – x – x les systèmes sans adjonction alcaline ;

o – o – o les systèmes avec adjonction de Li_2O 2%.

de la conductivité électrique, — de 10 à 40 fois — pour tous les systèmes, indépendamment de la concentration de NiO ou de la température. Cet effet global s'explique par la présence du Li^+ dans le réseau, qui augmente la densité des états accepteurs localisés, celle de la concentration du Ni^{3+}, produisant aussi l'accroissement de la conductivité électrique du semiconducteur P, selon la relation connue :

$$2\,Ni^{2+} + Li_2O + 3/2\,O_2 \longrightarrow 2\,Ni^{3+} + 2\,Li^+ + 4O^{2-}$$

Par un traitement à l'hydrogène des systèmes avec ou sans Li_2O, a lieu surtout, une action chimique de réduction avec l'apparition probable d'un mélange non stoéchiométrique de nickel métallique et d'oxydes de nickel, possédant un excès de métal ; cela a comme effet un accroissement de la conductivité électrique des systèmes réduits, de la série I—IV, avec 2—4 ordres de grandeur (fig. 3 *a* et 3 *b*).

La conductivité électrique des systèmes de la série I′—IV′ (avec une adjonction de Li_2O) s'accroît moins, de 20 fois seulement, à l'exception des systèmes à petites concentrations de nickel (3—5,44%) (fig. 4) ; les valeurs de la conductivité électrique y demeurent pratiquement constantes. Il est probable que dans ces cas (petites concentrations de nickel), un grand excès de Li_2O sur la surface empêche l'adsorption et la réaction avec l'hydrogène.

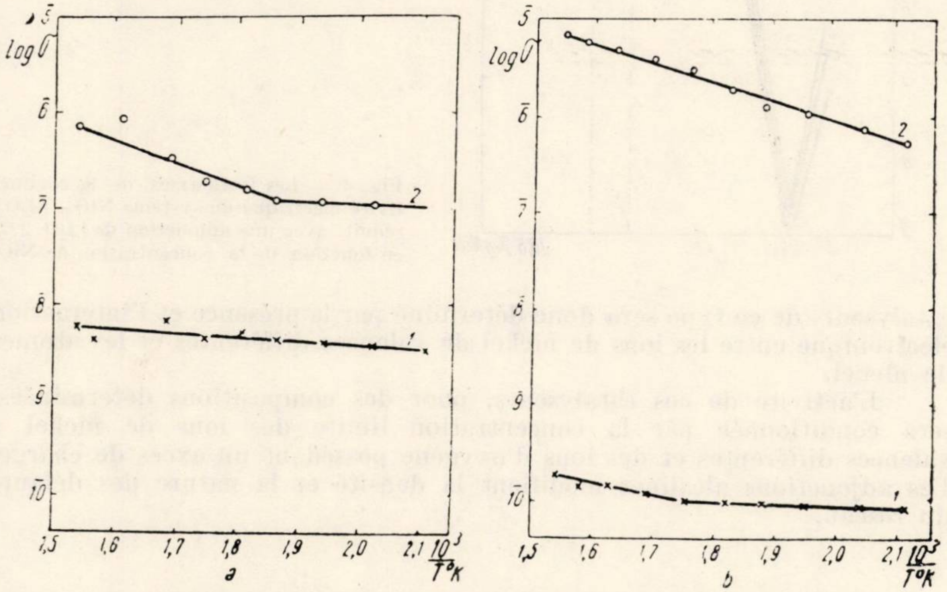


Fig. 3. — La variation de la conductivité électrique, avec la température de l'oxyde de nickel-alumine, oxydé et réduit, à une concentration de NiO 3 % (a) et de NiO (b) 5,44 % :

1, la conductivité électrique du système oxydé ; *2*, la conductivité électrique du système réduit dans une atmosphère d'hydrogène.

Pour toutes les épreuves inscrites dans les figures 3 et 4, nous remarquons que la conductivité électrique s'accroît avec la température ; les systèmes réduits maintiennent leur caractère semi-conducteur, mais un caractère de semi-conducteur du type N. L'état énergétique des catalyseurs de ce type sera donc déterminé par la présence et l'interaction électronique entre les ions de nickel de valences différentes et les atomes de nickel.

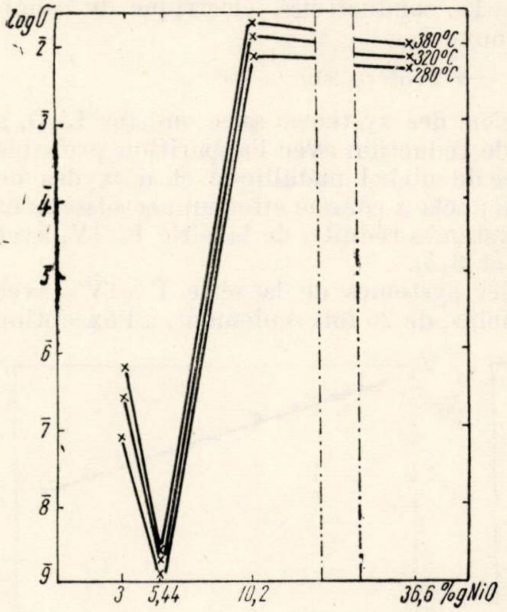


Fig. 4. — Les isothermes de la conductivité électrique du système $NiO-Al_2O_3$, réduit, avec une adjonction de Li_2O 2 %, en fonction de la concentration de NiO.

L'activité de ces catalyseurs, pour des compositions déterminées, sera conditionnée par la concentration limite des ions de nickel à valences différentes et des ions d'oxygène possédant un excès de charge. Les adjonctions alcalines modifient la densité et la nature des défauts du réseau.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 363–382 (1966)

PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF PROMOTED CHROMIA-ALUMINA CATALYSTS. II

CORRELATION BETWEEN THE SURFACE CHEMISTRY, THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY, THE MAGNETIC SUSCEPTIBILITY AND THE ACTIVITY OF OXIDIZED CHROMIA-ALUMINA CATALYSTS WITH ALKALINE ADMIXTURES

I.V. NICOLESCU, M. SPINZI, MARIA GRUIA, A. PAPIA, VIOLETA DUMITRESCU, H.G. VIEWEG, S. NOWAK
and H.G. KÖNNECKE

Institute of Organic Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania, Department of Organic Catalysis, Bucharest, and
Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Leipzig

Received July 8, 1965

The activity of the catalysts in the *n*-hexane dehydrocyclization reaction is determined both by electronic factors and by textural ones. The electronic state of the surface determines the primary process of dissociative adsorption, with the formation of the semialkene and of the hydrogen atoms (radicals), and also the final stage of dehydrogenation of the six membered ring cycle. The textural factors (the geometry and morphology of the surface) determine the orientation of the hydrocarbon molecule and the intermediate stages of cyclization or dehydroisomerization. The acidity of the carrier influences the hydrocracking and isomerization reactions. The alkaline admixtures modify the extent of oxidation of the catalysts. The active state is conditioned by the limit concentration of the chromium ions, which are in different valence states, in respect to the concentration of oxygen ions with charge excess. A correlation between the activity, the electrical conductivity, the magnetic susceptibility and the medium oxidation number of the systems $Cr_2O_3 - Al_2O_3$-alkalies is established.

Previous investigations on the composition, the surface chemistry, the structural properties and the activity or the selectivity of Cr_2O_3-Al_2O_3 or pure Cr_2O_3 catalysts, have evidenced correlations and also anomalies between them.

In the exchange reaction $H_2 \rightarrow D_2$, the activity of chromia is higher in the reduced state than in the oxidized state, as it was pointed out by S. E. Voltz and S. W. Weller,[1,2] while the electrical conductivity of the catalyst is higher in the oxidized state. These facts led to the conclusion that in the case of chromia there is no simple correlation between the activity and the electrical conductivity.

The stability of chromia, when reduced and oxidized at 500°, indicates that no important changes take place both in the chemical composition and in the crystalline structure of chromium from the bulk of material, but important changes would take place in the surface layer.[3-5] By the deeper reduction of the $Cr_2O_3-Al_2O_3$ catalyst, with small concentrations of Cr and in the absence of steam, Cr^{2+} ions may result. When $Cr_2O_3-Al_2O_3$ is treated with wet hydrogen at 500°, Cr^{3+} as well as chromium ions with higher valence occur in the surface layer.

Maslyanski and co-workers,[6] and Givaudon and co-workers[7] presume that the chromia catalyst contains an excess of oxygen after oxidation and an excess of hydrogen after reduction. The authors do not state whether the oxidation was limited only to the surface.

Griffith and co-workers[8] established the existence of a correlation between the activity of chromia-alumina catalyst in the dehydrocyclization of *n*-heptane and the activation energy of the electrical conductivity, which depends also on the Cr_2O_3 percentage of the catalyst. They also consider that the chromia is an amphoter semiconductor.

Weisz, Prater and Rittenhouse[9] and Bielanski[10] indicate the semiconducting "*p*" character of the chromia catalysts, carried on alumina, magnesia, ZnO in oxidized state, and the semiconducting "*n*" character in the reduced state.

J.F. Garcia de la Banda[11] also confirm the existence of two electronic states of Cr_2O_3, which may behave both as a semiconductor "*p*" or "*n*", depending on the adsorption medium, if oxidized or reduced.

J. Deren and co-workers[12] studied the correlation between the structure and the catalytic activity of chromia on carrier, following especially

---

[1] S. E. Voltz and S. W. Weller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5227 (1953).

[2] S. E. Voltz and S. W. Weller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 4695 (1954).

[3] A. V. Topchiev, B. A. Krentsel, A. I. Perelman and N. Messerov, *J. Polymer Sci.*, **34**, 129 (1959).

[4] A. M. Rubinstein, N. A. Pribytkova, V. A. Afanasiev and A. A. Slinkin, Actes du Deuxième Congrès Intern. de Catalyse, Paris, 1960, vol. II, Ed. Technip, Paris, 1961, p. 1981.

[5] G. D. Lyubarski, *Uspekhi Khim.*, **27**, 316 (1958).

[6] G. N. Maslyanski, N. R. Bursian, G. D. Kamusher and S. A. Barkan, *Khim. i technolog. topliv i masel*, **5**, 1, (1960).

[7] J. Givaudon, E. Nagelstein and R. Leygonie, *J. Chim. phys.*, **47**, 304 (1950).

[8] R. H. Griffith and J.D.F. Marsh, "Contact Catalysis", Oxford University Press, London, 1957, p. 124.

[9] P. B. Weisz, C. Prater and R. D. Rittenhouse, *J. Chem. phys*, **21**, 22 (1953).

[10] A. Bielanski, J. Deren and J. Haber, *"Problemy Kinetiki i Kataliza"*, **10**, 37 (1960).

[11] J. F. Garcia de la Banda, *J. Catalysis*, **1**, 136 (1962).

[12] J. Deren, J. Haber and J. Siechowski, Paper **I 65**, presented at the 3rd Intern. Congress of Catalysis, Amsterdam, 1964.

the modifications in connection with the thermal treatment. They evidence, in agreement with the works of Cossee, van Reijen,[13] O'Reilly and Mac Iver,[14] that the medium oxidation number of chromium in the oxidized catalysts "varies" with the ignition temperature and with the concentration of chromia oxide, between $Cr^{+3}-Cr^{+6}$. The alumina carrier, stabilizes the chromium ions with valence $^{+}5$, at the temperature of 500°, when the chromia concentration is higher than 4%.

It seems that the reaction type, as well as the oxidation state of chromia are very important for defining the catalyst activity and the reaction mechanism by means of electron transfer.

In our laboratory we have studied the influence of alkaline admixtures on the activity and the physical properties of chromia-alumina catalysts, in correlation with the oxidation state of chromium ions in the D.H.C. reaction of *n*-octane[15]; Kazanski and co-workers[16] have studied the D.H.C. reaction of *n*-heptane.

The conclusions of the works already published by Selwood and coworkers[17] and Y. Matsunaga[18] are very interesting from the viewpoint of the correlation between the activity and the valence state of chromium; they show that the magnetical susceptibility of Cr_2O_3-Al_2O_3 systems decreases with the increase of the concentration of chromium ions with a higher valence than $+3$. The chromium ions in valence states $+4$ and $+5$ are less paramagnetic than the chromium ions with valence $+3$.

Y. Matsunaga also stated that chromium ions from the lattice cannot be oxidized directly with oxygen, but only if they migrate in the surface layer. Between the oxygen from the lattice and the chemisorbed oxygen, in the case of the $Cr_2O_3-Al_2O_3$ catalyst oxidized at temperatures higher than 400° with air or oxygen, there exists an equilibrium.

In several works[19] the formation of Cr^{2+} ions, due to the reduction of the same oxidized catalyst with dried H_2, is evidenced by the transition reactions, as follows:

$$2\ Cr^{3+} + 2\ O^{2} + H_2\ (gas) \longrightarrow 2\ Cr^{2+} + 2\ OH^{-} \longrightarrow 2\ Cr^{2+} + O^{2-} + H_2O\ (vap.)$$

I. L. Fridstein and N. A. Zimina [20] report that the activity of the $Cr_2O_3-Al_2O_3-K_2O$ catalyst in the dehydrogenation reaction of butenes depends on a certain concentration of Cr^{+6} ions. Other properties of the catalyst, must not be neglected, such as acidity strength of the Al_2O_3 carrier, [21] the aggregation degree of the particles, the surface area, the porosity, etc., which play an important role both on the chromia oxidation state as well as on the direction of the dehydrogenation or dehydrocyclization process of *n*-alkanes,[22] and also on the side-processes of hydrocracking.

---

[13] P. Cossee and L. Van Reijen, Actes du Deuxième Congrès Intern. de Catalyse, Paris, 1960, Ed. Technip, Paris, 1961, p. 1679.

[14] D. E. O'Reilly and D. S. Mac Iver, Amer. Chem. Soc, Div. Petroleum Chem. Boston Meeting, April 1959, p. C-59.

[15] I. V. Nicolescu, M. Gruia, A. Papia and V. Dumitrescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 523 (1965).

[16] B. A. Kazanski, M. I. Rosengart and Z. F. Kuznetsova, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, **126**, 787 (1959) **127**, 1228 (1959).

[17] P. W. Selwood, "Magnetochemistry" 2nd ed., Interscience Publishers, Inc. New York, 1956, p. 380.

[18] Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 868 (1957).

[19] L. L. Van Reijen, W. M. H. Sachtler, P. Cossee and D. M. Brouwer, Paper **I 52**, presented at the 3rd Intern. Congress of Catalysis, Amsterdam, 1964.

[20] I. L. Fridstein and N. A. Zinina, *Kinetika i kataliz*, **4**, 286 (1963).

From the experimental data and the theoretical hypotheses reported in the literature, one may remark that further explanations concerning the relations between the catalytic properties and the activity of Cr_2O_3-Al_2O_3 systems in the dehydrogenation and D.H.C. reaction of *n*-alkanes, in connection also with the electronic mechanism of the process, are necessary.

With this view in end, we investigated the activity of Cr_2O_3-Al_2O_3 catalysts in oxidized state, in the D.H.C. test reaction of *n*-hexane relatively to :

— the influence of the acidity and porosity of the Al_2O_3 carrier, due to the preparation method;

— the influence of the alkaline admixtures (Li_2O, K_2O), which modify the carrier acidity and porosity, as well as the stoichiometry of the chromia crystalline lattice;

— the influence of different Cr_2O_3 percentages;

— the extent of surface oxidation of chromium ions, due to the alkaline admixtures, carrier acidity and Cr_2O_3 concentration;

— the correlation between the electrical conductivity and the magnetical susceptibility with the catalyst activity, versus temperature and the physical and chemical properties mentioned above. By analysing and correlating all these textural and structural properties, some conclusions can be drawn in order to explain this catalytic process.

EXPERIMENTAL

The following catalyst groups were prepared and studied :

— catalysts from group A and SA with 10% Cr_2O_3, with alkaline admixtures of 2% Li_2O or K_2O (in weight) and with Al_2O_3 carrier with different acidities;

— catalysts from the SAP group, with different Cr_2O_3 percentages, without alkaline admixtures and with weak acid carrier (SA) :

Group A

Catalysts with acid carrier :

NG30 — Cr_2O_3 — Al_2O_3
NG31 — Cr_2O_3 — Al_2O_3 — Li_2O
NG33 — Cr_2O_3 — Al_2O_3 — K_2O

---

[21] H. Pines and S. M. Csicsery, *J. Catalysis*, **1**, 313 (1962).

[22] H. Pines and S. M. Csicsery, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 292 (1962).

Group SA

Catalysts with weak acid carrier:

NG41 – Cr_2O_3 – Al_2O_3
NG42 – Cr_2O_3 – Al_2O_3 – Li_2O
NG43 – Cr_2O_3 – Al_2O_3 – K_2O

Group SAP

Catalysts with weak acid carrier and different Cr_2O_3 percentages:

NG46 – 4% Cr_2O_3 – Al_2O_3
NG41 – 10% Cr_2O_3 – Al_2O_3
NG47 – 15% Cr_2O_3 – Al_2O_3
NG48 – 20% Cr_2O_3 – Al_2O_3
NG49 – 30% Cr_2O_3 – Al_2O_3

All the catalysts were studied in oxidized state, after being stabilized by a reduction, oxidation cycle at 520°. The activity and the properties of the same catalysts, in reduced state, as well as the series SAP with alkaline admixtures, will be published in a further work.

Preparation of the alumina carrier

a) Acid alumina (A) was prepared by precipitation from a solution of 15% aluminium nitrate and ammonium carbonate, the final pH being below 7. The aluminium hydroxide obtained was filtered and washed, then dehydrated at 110° and calcined at 500°.

b) Weak acid alumina (SA) was prepared from a solution of potassium aluminate. The hydroxide was precipitated by means of a HNO_3 solution and by bubbling of CO_2, till a pH between 8.6–8.8 was obtained. The further operations are carried out as above.

Catalyst preparation

The catalysts were prepared by impregnating the above aluminas with a solution of diluted CrO_3. The catalysts are dried at 110° and calcined gradually: 2 hours at 300° and 3–5 hours at 600°.

Alkaline admixtures were introduced as salts, in the same time with the CrO_3 solution.

Determination of carrier acidity

The acidity of the alumina used as carrier was determined by means of the method indicated by M.W. Tamele[23] and O. Johnson [24].

The method consists in the titration of the solid suspensions in perfectly anhydrous benzene, with *n*-butylamine in the presence of *p*-dimethylaminoazobenzene as indicator. The samples were previously degassed in high vacuum for 6 hours.

The results are expressed in milliequivalents *n*-butyl amine per gram catalyst.

---

[23] M. W. Tamele, *Discuss. Faraday Soc.*, **1950**, 8270.
[24] O. Johnson, *J. Phys. Chem.*, **59**, 7827 (1955).

The extent of surface oxidation

The determination of the extent of surface oxidation was carried by the direct iodometric method.[2] The results can be expressed in meq KI per gram catalyst, in moles O_2 in excess or in "medium oxidation number" (medium valence).

The specific electrical conductivity was calculated from the electrical resistance, measured in a Vicor reactor, upon a 10/3 mm catalyst pellet. Platinum electrodes with a spring device were used, which ensure a perfect contact between the pellet and the electrode surface. The tension applied to the electrodes was 90 V dc. The variation of the electrical resistance was recorded in the temperature range of 300–500°.

From the slope of the straight lines $\log \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$, the activation energy of the electrical conductivity (Ec) was calculated.

The magnetical susceptibility was measured with a Gouy balance, with a quartz thread. No ferromagnetism was reported, and the Weiss-Curie law was observed. The magnetical field was between 2000–5000 Oe.

The whole pore volume, noted Vg, (cm^3/g) was determined by means of the mercury method and was calculated from the relation: $\frac{1}{da} - \frac{1}{dr} = Vg$, where da = apparent density and dr = real density.

Porosity, noted P/cm^3, is derived from the relation:

$$P = Vg \cdot da$$

Catalyst activity in the dehydrocyclization reaction of n-hexane. The D.H.C. reaction of *n*-hexane was carried in a Vicor reactor, in dynamic system, with 40 g pelleted catalyst. The temperature range between 470–540° was studied, at different feed rates, 0.3–0.7, expressed in g hydrocarbon / g catalyst / h.

The run lasted for about 20 minutes. The reaction products were chromatographically analysed. The amount of coke, deposited during the reaction, was also determined, by combustion and determination of CO_2.

DISCUSSION OF EXPERIMENTAL DATA

Carrier. Certain textural properties of both Al_2O_3 types with different acidities, as well as those with alkaline admixtures, are reported in table 1.

The aluminas used as carrier differ especially by the acidity values and the whole pore volume. The surface areas are close.

As it was expected, the alkaline admixtures neutralize the acid sites of the alumina and the acidity decreases until it becomes equal to zero (no. 3 and 6).

Both the preparation conditions of the carrier and the alkaline admixtures influence in different ways Vg. For the acid aluminas (series A), an increase in *Vg* (sample 1 and 3) by doping with K_2O is observed.

Table 1

No.	Al_2O_3 Type	Al_2O_3 Admixture	Acidity Meq. n−Ba/g	Real density d_r	Apparent density d_a	Whole pore volume Vg, cm^3/g	Porosity P/cm^3	Surface area m^2/g
1		O	0.28	3.52	1.60	0.34	0.54	180
2	A	Li_2O	0.10	3.35	1.04	0.67	0.69	—
3		K_2O	0.00	3.45	0.95	0.77	0.72	—
4		O	0.11	3.18	1.07	0.62	0.66	210
5	SA	Li_2O	0.10	3.65	1.00	0.73	0.72	—
6		K_2O	0.06	3.60	1.08	0.65	0.70	

Catalysts. In table 2 the values which express the extent of surface oxidation of the catalyst, expressed in meq KI, as well as "the medium oxidation number", the whole pore volume (*Vg*) and the porosity (P/cm^3) are reported. The extent of surface oxidation refers to calcined catalysts, before being introduced in the reactor. A peculiar correlation is observed between the extent of surface oxidation of chromium ions and the alumina acidity. The extent of surface oxidation increases with the decrease of the carrier acidity (samples 1 and 4, table 2). The acid sites of the carrier inhibit the formation of chromium ions with higher valence on the surface.

Alkaline admixtures influence directly the concentration of chromium ions with higher valence, as it is shown in table 2 (samples 2, 3, 5, 6). This increase in the extent of surface oxidation of chromium ions reaches a maximum value in the case of potassium admixture, especially in the series of catalysts with acid carrier (sample 3, table 2).

Table 2

No.	Symbol	Al_2O_3 type	% Cr_2O_3	Admixture	μ mole O_2/g. cat	Medium oxidation number	Porosity P/cm^3	Whole pore volume Vg, cm^3/g
1	NG−30	A	10	—	270	3.82	0.45	0.24
2	NG−31	A	10	Li_2O	282	4.16	0.43	0.23
3	NG−33	A	10	K_2O	527	4.60	0.47	0.27
4	NG−41	SA	10	—	417	4.27	0.65	0.55
5	NG−42	SA	10	Li_2O	510	4.50	0.73	0.74
6	NG−43	SA	10	K_2O	487	4.48	0.74	0.74
7	NG−46	SAP	4	—	265	5.90	0.63	0.53
8	NG−41	SAP	10	—	417	4.30	0.65	0.55
9	NG−47	SAP	15	—	570	4.15	0.63	0.47
10	NG−48	SAP	20	—	565	3.86	0.53	0.37
11	NG−49	SAP	30	—	467	3.47	0.66	0.55

The whole pore volume is influenced by the alumina genesis (samples 1 and 4), and by the alkaline doping (samples 3 and 6).

In the series of catalysts with different Cr_2O_3 (SAP) percentages, with weak acid carrier and without admixtures, the extent of oxidation is influenced by the Cr_2O_3 percentage variation. In figure 1 a maximum area for the concentration of 15 – 20% Cr_2O_3 can be seen.

The maximum extent of surface oxidation of chromium ions results by treating the catalysts with perfectly dry air during 3 h at 500°. The medium oxidation number expresses conventionally the medium valence state of chromium ions and especially of the superficial ions.

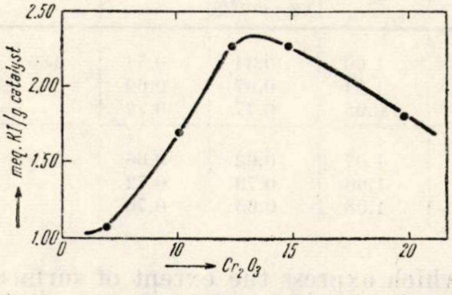


Fig. 1. — Variation of the extent of surface oxidation versus the chromia percentages of catalysts (group SAP).

MAGNETICAL SUSCEPTIBILITY

The magnetical susceptibility data of these systems may provide information concerning the extent of surface oxidation, the presence of chromium ions in different valence states, and the dispersion of the active component.

The decrease of the magnetic susceptibility points to an increase in chromium concentration in a valence state higher than +3 ; the chromium ions with higher valence are less paramagnetic.

In figure 2, we remark a good correlation between the data plotted on the isotherm : specific magnetical susceptibility-composition and variation of the medium oxidation number of catalysts with different per-

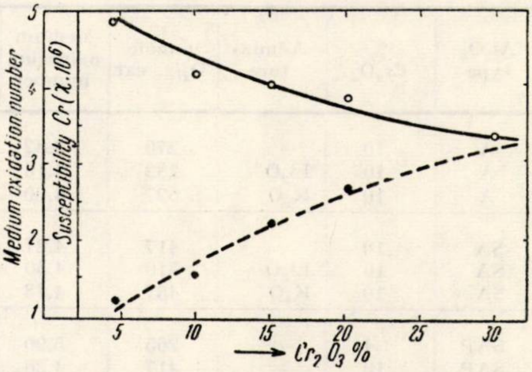


Fig. 2. — Variation of the specific magnetical susceptibility and of the medium oxidation number of catalysts, with different percentages of Cr_2O_3.

centages of Cr_2O_3 (group SAP). The decrease of the medium oxidation number corresponds to an increase of the specific magnetical susceptibility (at the temperature of 20°).

A qualitative correlation is also shown (fig. 3) in the case of the other catalysts; the NG 30 catalyst with acid carrier and low extent of oxidation (series A) exhibits the maximum value of magnetical susceptibility.

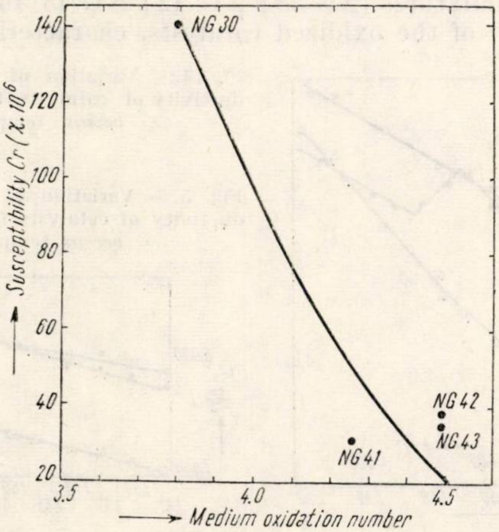


Fig. 3. — Variation of the specific magnetical susceptibility, in respect to the medium oxidation number.

These results are in full agreement with those obtained by Y. Matsunaga[18] with $Cr_2O_3 - Al_2O_3$ catalysts oxidized at 450°. But this author does not remark the role of the acidity carrier upon the extent of oxidation of the catalysts, evidenced by our experiments. At the same time, the chromium oxide may be finely dispersed over the acid carrier, and on a carrier with reduced acidity the chromium oxide may be gathered in clusters or bundles. This different repartition of the chromium oxide on the surface modifies the value of the magnetical susceptibility.

VARIATION OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY WITH TEMPERATURE AND WITH THE CATALYST COMPOSITION

In figures 4 and 5, the diagrams of the electrical conductivity of the catalysts with 10% Cr_2O_3, with alkaline admixtures and with acid and weak acid carrier *versus* temperature in the range of 300 — 500° were plotted.

The measurements were carried out with pelleted and stabilized samples at the highest degree of oxidation. The curves are plotted in the coordinates : $\log \sigma - \frac{1}{T} \cdot 10^3$.

For all the catalyst groups, the electrical conductivity increases linearly *versus* temperature, excepting the catalyst NG 31 (acid carrier $+Li_2O$), which exhibits a modulation at the temperature of 420°.

The alkaline admixtures (NG 33 ; NG 42 ; NG 43) increase the electrical conductivity of the oxidized catalysts, characteristic for the semiconductor oxides of type "p". The values of the electrical conductivity of the catalysts at 500° in air are in full agreement with μ mole O_2/g catalyst, as results from figure 6, for the catalytic systems of series A and SA.

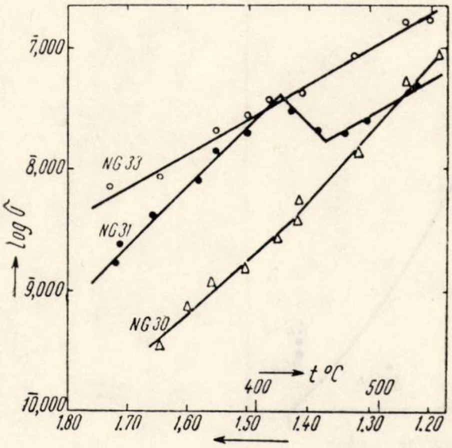
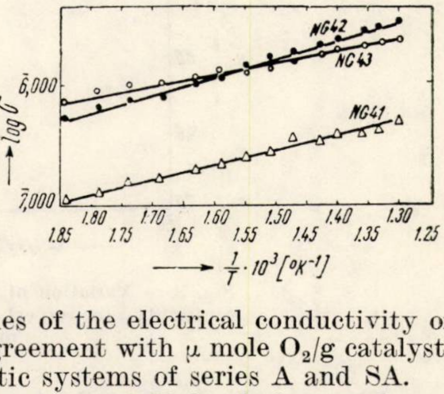


Fig. 4. — Variation of the electrical conductivity of catalysts from the group A, *versus* temperature.

Fig. 5. — Variation of the electrical conductivity of catalysts from the group SA, *versus* temperature.



The catalyst NG 33, with acid carrier and K_2O admixture, has a higher electrical conductivity in comparison with catalyst NG 30, without alkaline admixture and with a lower extent of oxidation, 270 *versus* 527 μ moles O_2/g catalyst, which is normal. But catalyst NG 33 has an electrical conductivity with a lower magnitude order comparing with catalyst NG 43, also doped with K_2O, and with a close extent of oxidation, namely 510 μ moles O_2/g catalyst.

In this case, an apparent disagreement appears between the electrical conductivity and the extent of oxidation. This disagreement is due to the different textures and acidities of the alumina carrier (alumina A and alumina SA, table 1). The influence of the carrier genesis on the dispersion, the arrangement and the valence state of the surface chromium ions is evidenced.

It is also evidenced that the medium oxidation number, measured by analytical means, concerns especially the surface oxygen ions, which influence indirectly the energetical spectrum of the lattice, as it localizes a corresponding number of quasi free acceptor levels. As an effect, the electrical conductivity of the "p" semiconductor oxides decreases. We evidence that the alkaline admixtures exhibit a double effect :

a) they penetrate partly in the chromia lattice and generate free acceptor states, which may be noticed from the increased electrical conductivity of catalysts NG 33, 42, 43 comparing with NG 30 and 41 ;

b) another part of the alkaline oxide neutralizes the surface acid sites of the alumina, which leads to the increase of the concentration of

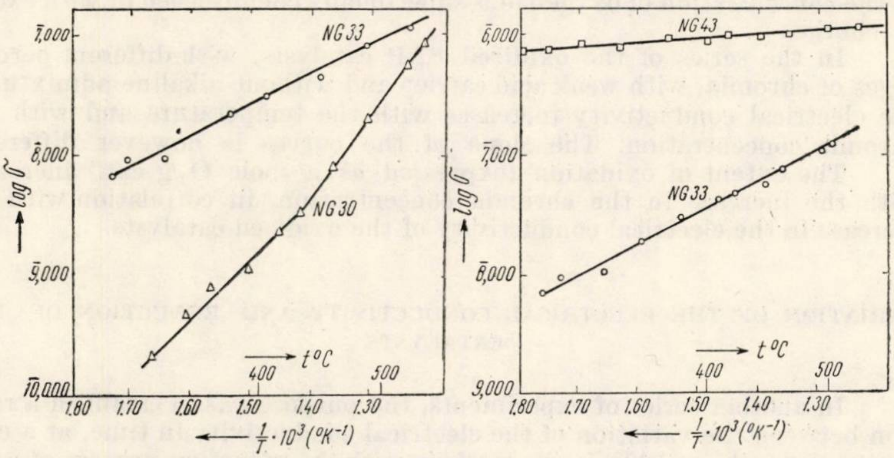


Fig. 6. — Variation of the electrical conductivity *versus* temperature.

a) Comparison between the catalyst NG 30 (acid carrier without admixture) and NG 33 (acid carrier and K_2O admixture). b) Comparison between the catalyst NG 33 (acid carrier and K_2O admixture) and the catalyst NG 43 (weak acid carrier and K_2O admixture).

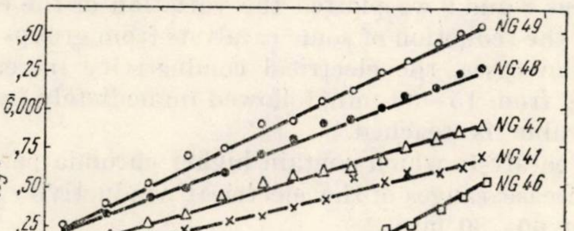


Fig. 7. — Variation of the electrical conductivity of catalysts from group SAP *versus* temperature.

O^{2-} surface ions and therefore to the localization of a number of charge carriers from the chromia lattice.

The catalysts with Li_2O admixture have different extents of oxidation and therefore different values of the electrical conductivity; the correlation between the extent of oxidation and the electrical conductivity is respected. Perhaps there is a limit or equilibrium energetical state due to : a) the existence of free acceptor levels, depending on the amount and the atomic volume of the alkaline ion which penetrates into the lattice; b) the concentration of oxygen ions superficially chemisorbed or with excess of charge.

In the series of the oxidized SAP catalysts, with different percentages of chromia, with weak acid carrier and without alkaline admixtures, the electrical conductivity increases with the temperature and with the chromia concentration. The slope of the curves is however different.

The extent of oxidation (expressed as μ mole O_2/g cat.) increases with the increase in the chromia concentration, in correlation with the increase in the electrical conductivity of the oxidized catalysts.

VARIATION OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND REDUCTION OF THE CATALYSTS

In another series of experiments, the purpose was to establish a relation between the variation of the electrical conductivity in time, at a constant temperature (500°) in comparison with the reduction process of catalysts. For this purpose, we introduced in the electrical conductivity device a constant hydrogen stream, perfectly dry, this because during the dehydrogenation process of the hydrocarbon, chromium ions undergo a step by step reduction.

In figures 8 and 9 we plotted the variation of the electrical conductivity, during the reduction of some catalysts from groups A, SA and SAP.

In all the cases, the electrical conductivity increases in the first period ranging from 15–30 min, followed immediately by a decrease until a constant value is reached.

For the catalysts which contain higher chromia percentages, 20 and 30%, two increase ranges of the electrical conductivity are obtained at 15–30 and at 60–80 min.

We consider that the reduction process of the catalyst, by the hydrogen and perhaps by the hydrocarbon, takes place in two stages :

a) The first stage, when reactions of electronic transfer take place by means of the electrons resulting from the dissociative adsorption of hydrogen; at the same time, the concentration of the superficial oxygen ions with charge excess increases and therefore the electrical conductivity increases :

$$1/2\ H_2 \longrightarrow H^+ + e$$

$$O^- + e \longrightarrow O^{2-}$$

b) In the second stage, the reduction reaction takes place and water is formed:

$$O^- + 1/2\ H_2 \longrightarrow OH^-;\ H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O\,(g)$$

as well as chromium ions with lower valence. The electrical conductivity decreases. An equilibrium is reached (in about...) between the chromia ions with different valences and the oxygen ions with charge excess or deficit.

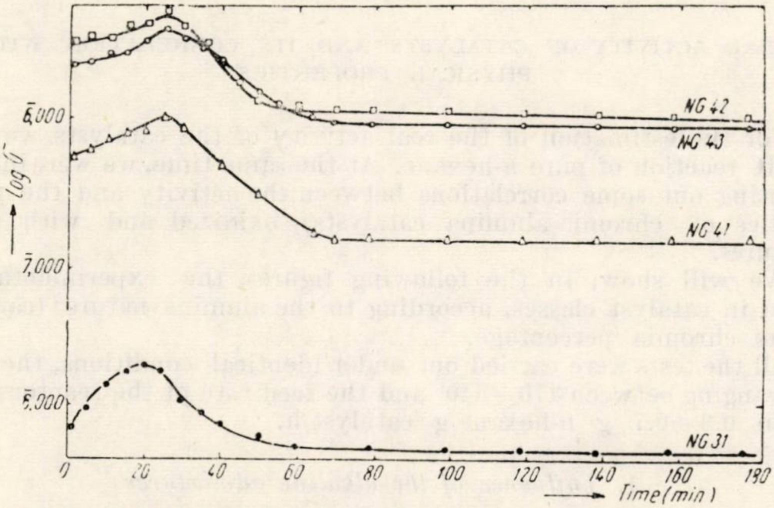


Fig. 8. — Variation of the electrical conductivity *versus* time during the reduction process of some catalysts from groups A and SA.

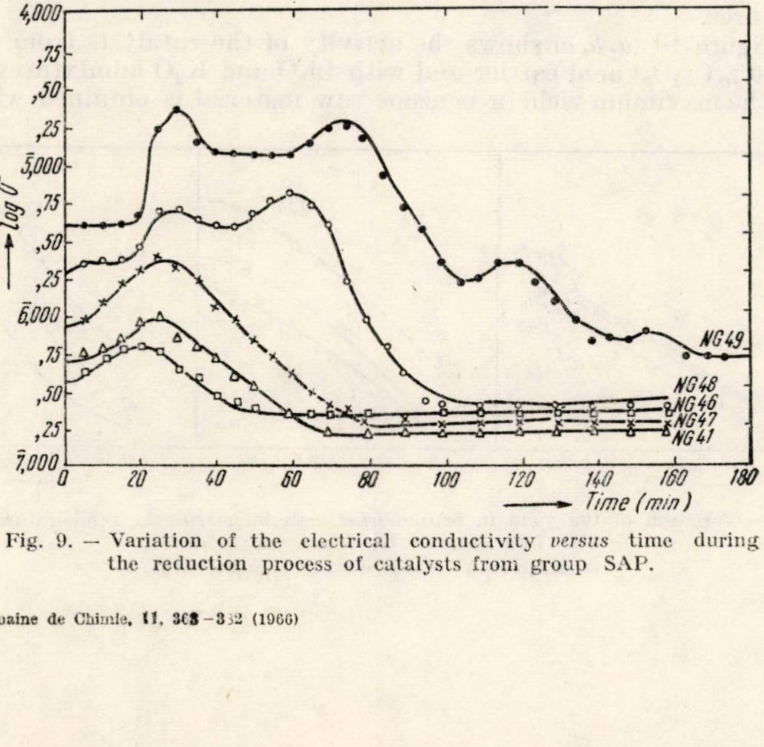


Fig. 9. — Variation of the electrical conductivity *versus* time during the reduction process of catalysts from group SAP.

The presence of several maximum ranges, especially in the case of systems with a higher amount of chromia, presumes the existence of several chromia layers on carrier, which includes several oxygen atom layers able to react with hydrogen; this is in full agreement with the opinion of Y. Matsunaga[18] concerning the existence of these chromia layers.

One may point out that our results on electrical conductivity support this hypothesis.

THE REAL ACTIVITY OF CATALYSTS AND ITS CORRELATION WITH THE PHYSICAL PROPERTIES

For the estimation of the real activity of the catalysts, we studied the DHC reaction of pure *n*-hexane. At the same time, we were interested in pointing out some correlations between the activity and the physical properties of chromia-alumina catalysts, oxidized and with alkaline admixtures.

We will show, in the following figures, the experimental data, grouped in catalyst classes, according to the alumina nature (carrier) or with the chromia percentage.

All the tests were carried out under identical conditions, the temperature ranging between 470—540° and the feed rate of the reactor ranging between 0.3—0.7 g n-hexane/g catalyst/h.

1. *Influence of the alkaline admixtures*

First we present the results obtained in the series A and SA, catalysts with 10% Cr_2O_3, carrier with different acidities and with Li_2O and K_2O admixtures.

Figure 10 (*a*, *b*, *c*) shows the activity of the catalysts from group A (with 10% Cr_2O_3) acid carrier and with Li_2O and K_2O admixtures. In this series, the maximum yield in benzene raw material is obtained with cata-

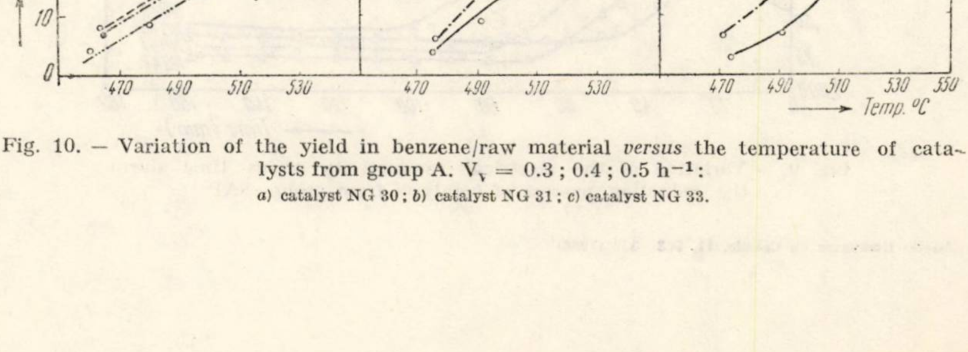


Fig. 10. — Variation of the yield in benzene/raw material *versus* the temperature of catalysts from group A. $V_v = 0.3; 0.4; 0.5\ h^{-1}$:
a) catalyst NG 30; *b*) catalyst NG 31; *c*) catalyst NG 33.

lyst NG 33, with K_2O admixture and the minimum yield is obtained with catalyst NG 30, without admixture. The activity can be correlated also with the values which express the by-product sum (gases + coke + olefins) *versus* temperature, as it results from figure 11 (for the feed rate 0.3).

The selectivity of these catalysts, expressed as benzene/by-products, is noted in figure 12.

Obviously an increased activity and selectivity of the catalyst NG 33 and the positive effect of the K_2O, are obtained ; the catalyst with Li_2O (NG 31) is intermediately sited.

Figure 13 (*a*, *b*, *c*) expresses the activity of the catalysts from the group SA, in yields benzene/*n*-hexane with 10% Cr_2O_3, weak acid carrier and Li_2O and K_2O admixtures.

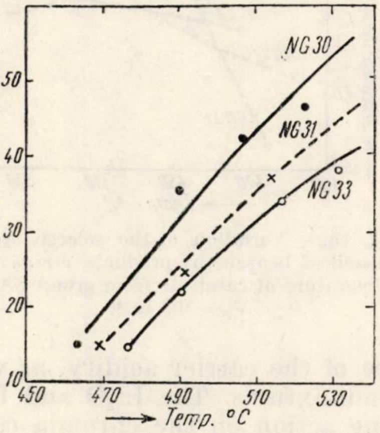


Fig. 11. — By-product sum (weight %) *versus* temperature of catalysts from group A. $V_v = 0.3\ h^{-1}$.

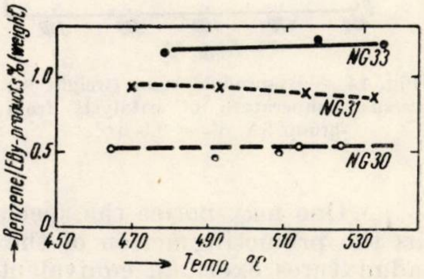


Fig. 12. — Variation of the selectivity expressed as benzene/by-products *versus* temperature of catalysts from group A. $V_v = 0.3\ h^{-1}$.

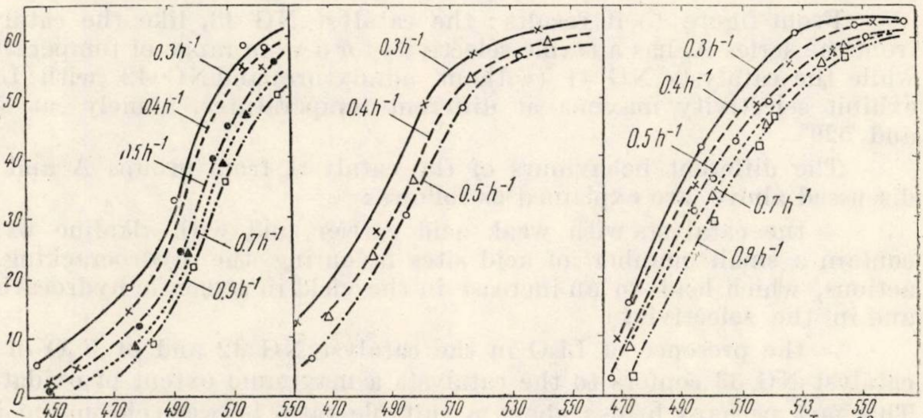


Fig. 13. — Variation of the activity expressed as benzene/raw material *versus* temperature of catalysts from group SA. $V_v = 0.3\ ;\ 0.4\ ;\ 0.5\ ;\ 0.7\ ;\ 0.9\ h^{-1}$.

a, catalyst NG 41 ; *b*, catalyst NG 42 ; *c*, catalyst NG 43.

In figures 14 and 15 we expressed, as in the previous case, the by-products and the selectivity of this group of catalysts.

The catalysts from this group (SA) are generally more active than those from group A, with acid carrier.

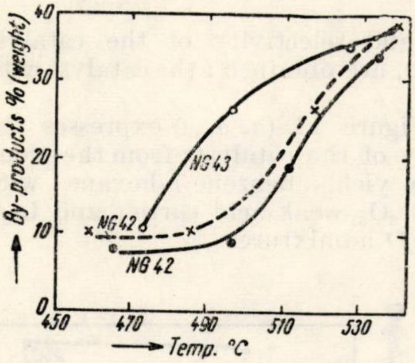


Fig. 14. — By-product sum (weight %) *versus* temperature of catalysts from group SA. $V_v = 0.3\ h^{-1}$.

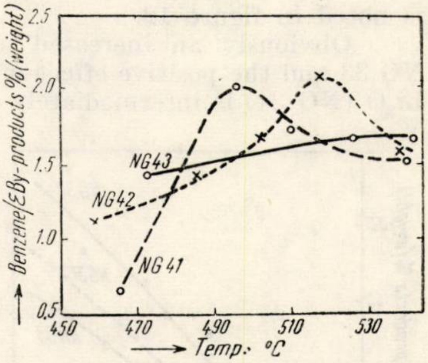


Fig. 15. — Variation of the selectivity expressed as benzene/by-products *versus* temperature of catalysts from group SA. $V_v = 0.3\ h^{-1}$.

One may notice the special influence of the carrier acidity, as well as the promoting action of the alkaline admixtures. The Li_2O and K_2O admixtures exert an equivalent promoting action on the chromia catalyst with weak acid carrier. For the temperature range between 490—520°, these catalysts are more active.

One may point out the selectivity of the catalysts of this group (SA) in correlation with the by-product percentages.

From figure 15 it results : the catalyst NG 43, like the catalysts from the series A, has a stable selectivity for a wide range of temperature, while the catalysts NG 41 (without admixture) and NG 42 (with Li_2O) exhibit selectivity maxima at different temperatures, namely at 500° and 520°.

The different behaviours of the catalysts from groups A and SA discussed above, are explained as follows :

— the catalysts with weak acid carrier and with alkaline oxides contain a small number of acid sites favouring the hydrocracking reactions, which leads to an increase in the yield in aromatic hydrocarbons and in the selectivity :

— the presence of Li_2O in the catalyst NG 42 and of K_2O in the catalyst NG 33 confers to the catalysts a maximum extent of oxidation. This fact perhaps brings about a suitable ratio between chromium ions with different valences in the catalyst oxidized and then reduced during the reaction. In this way the catalyst has the energetical and geometrical properties corresponding to the optimum activity.

With the catalyst NG 42 (with Li_2O) and NG 43 (with K_2O), yields of 54 and 53% transformed benzene/hexane are obtained, at the temperature of 510° and $V_v = 0.3$ h^{-1}.

2. *Influence of different chromia percentages on the activity and selectivity*

The activity and selectivity of catalysts from group SAP, which contain different Cr_2O_3 percentages without admixtures and weak acid alumina as carrier, are plotted in figures 16 and 17, only for the feed rate of 0.3 h^{-1} and temperature of 515°.

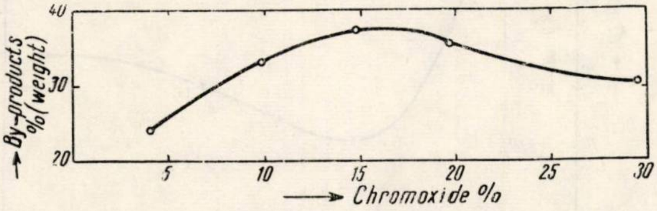


Fig. 16. — Variation of the activity of catalysts from group SAP, expressed as by-product sum *versus* chromia percentages.

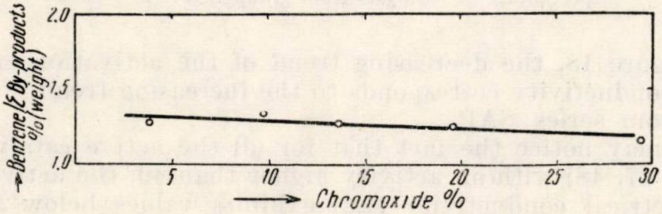


Fig. 17. — Variation of the selectivity expressed as benzene/by-products *versus* chromia percentages of catalysts from the group SAP. $V_v = 0.3$ h^{-1}; $T = 515°$.

Different Cr_2O_3 percentages in the catalyst composition influence differently their activity. For concentrations of 10–20% Cr_2O_3, the catalyst activity is placed in a maximum range.

Small chromia percentages of 4% reduce the activity. The activity is also diminished when the catalysts contain larger Cr_2O_3 amounts, for instance 30%.

Different Cr_2O_3 concentrations do not influence in a sensible manner the catalyst selectivity. However, higher Cr_2O_3 percentages bring about a certain decrease of selectivity (figure 17). This confirmes the fact that the hydrocracking reaction, in this case, is influenced especially by the carrier acidity and to a smaller extent by the valence state of the chromium ions.

A satisfactory correlation results from the estimation of the activation energy of the electrical conductivity (E), calculated for the temperature range between 270–502° expressed in kcal/mole, the catalyst activity, expressed in % benzene/*n*-hexane (g) for the temperature of 500° and the feed rate of 0.3 h^{-1} /g/g catalyst.

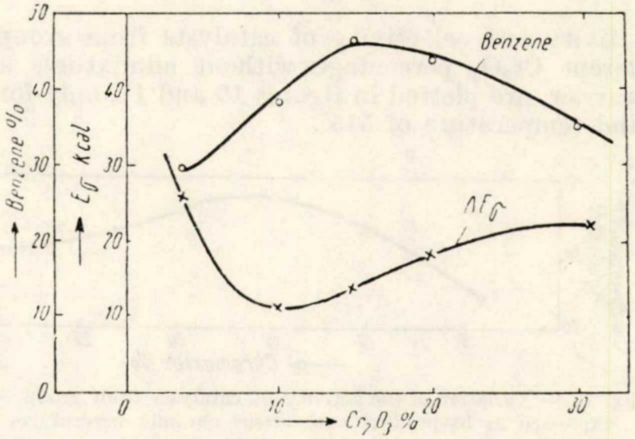


Fig. 18. — Variation of the activation energy of the electrical conductivity and of the benzene percentages *versus* the chromia percentage of catalysts from group SAP. $T = 515°$.

In figure 18, the decreasing trend of the activation energy of the electrical conductivity corresponds to the increasing trend of the catalyst activity from series SAP.

One may notice the fact that for all the active catalysts (NG 33, 41, 42, 43, 47, 48) with an activity higher than 40, the activation energy of the electrical conductivity (Ec) exhibits values below 20 kcal/mole, which corresponds to the activation energy deduced from kinetical studies.

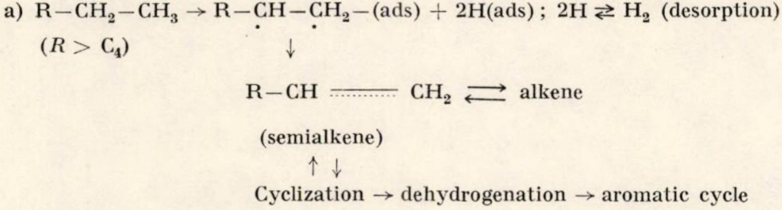
CONSIDERATIONS ON THE MECHANISM OF THE DEHYDROGENATION AND DEHYDROCYCLIZATION REACTION OF *n*-ALKANES

From the above data it results that the activity of this type of catalysts used in the complex DHC reaction of *n*-alkanes, is determined by electronic and textural factors. Thus, the electronic factor brings about the dehydrogenation reactions, specific to the first stage of the alkene formation, as well as to the final formation stage of the aromatic nucleus. The intermediary orientation stages of the hydrocarbon nucleus on the surface, of cyclization and eventually of isomerization, are determined especially by the surface geometry, by the position, the dispersion and the distance between the chromium atoms, etc.

The carrier or the catalyst acidity influences especially the hydrocracking reactions and perhaps the isomerization reactions.

The interdependence between these two groups of properties explains the experimental data obtained from the correlations between the physical properties and the activity or selectivity of the catalysts. These considerations are valid also for the discussion of the effect of the $Cr_2O_3-Al_2O_3$ catalyst in the simple dehydrogenation process of alkanes or cycloalkanes; this because the elimination of a hydrogen molecule by splitting two C-H bonds, from two neighbouring carbon atoms, is specific to the initial stage of the DHC reaction, as well as to the dehydrogenation of alkanes or cycloalkanes.

The initiation, as well as the primary process, are possible through dissociative and exchange reactions, expressed by the sequence of the equilibriums :



$$\text{a)}\ \mathrm{R-CH_2-CH_3} \rightarrow \mathrm{R-\underset{\bullet}{C}H-\underset{\bullet}{C}H_2-(ads)} + 2\dot{\mathrm{H}}\mathrm{(ads)};\ 2\dot{\mathrm{H}} \rightleftarrows \mathrm{H_2}\ \text{(desorption)}$$

$$(R > \mathrm{C_4}) \qquad \downarrow \qquad \mathrm{R-CH \cdots\cdots CH_2} \rightleftarrows \text{alkene}$$

$$\text{(semialkene)} \quad \uparrow\downarrow \quad \text{Cyclization} \rightarrow \text{dehydrogenation} \rightarrow \text{aromatic cycle}$$

$$\text{b)}\ 1/2\ \mathrm{H_2} \rightleftarrows H^+ + \mathrm{e};\ \mathrm{H^+} + \mathrm{e} \rightleftarrows \dot{\mathrm{H}}\ \text{(ads)};\ \mathrm{O^-} + \mathrm{e} \rightleftarrows \mathrm{O^{2-}}$$

$$\text{c)}\ \mathrm{Cr^{+(n-1)}} + \mathrm{H^+} \rightleftarrows \mathrm{Cr^{+n}} + 1/2\ \mathrm{H_2}$$

The mechanism of the whole process of *n*-alkane dehydrocyclization can be explained as follows :

a) In the first stage, a semialkene and hydrogen atoms or radicals are formed, by means of a dissociative adsorption (conventional reactions from "a"). The hydrogen atoms ensure the continuity of the process, by the removal of other atoms from the hydrocarbon molecule (the C-H bond is labilized by adsorption).

b) The cyclization stage is ensured by the surface configuration and geometry—chromium arrangement and dispersion, pore size and distribution, etc. (textural properties and energetical factors).

c) The final stage of dehydrogenation of the cycle of six carbon atoms (cycloalkanes) proceeds as in the stage "a".

d) The necessary concentration in hydrogen atoms (radicals) is ensured by the limit concentration of chromium ions in different valence states, in comparison with the concentration of oxygen ions with charge excess and with adsorbed hydrogen (conventional reactions from "b").

e) The extent of oxidation of the fresh catalyst is connected with the limit concentration of chromium ions with different valences (conventional reaction "c").

The specific energetical state of the catalyst activity is achieved by a series of donor-acceptor exchange reactions.

The alkaline admixtures promote these reactions with a view to reach the specific energetical state, determined by the ratio between the chromium ions with different valences and by the oxygen ions with charge excess.

The peculiar behaviour of the chromium oxide, which is a "p" semiconducting oxide, in oxidized state, and an "n" one in reduced state, has also a great influence in this reaction.

Revue Roumaine de Chimie, 11, 383–391 (1966)

STEROIDS WITH MODIFIED SIDE-CHAIN. II[1]

BISNORCHOLANE-22-YL THIAZOLES

FRANCISC HODOŞAN * and ÁRPAD BALOGH

Chemical Institute of the Academy of the Socialist Republic of Romania, Cluj

Received August 18, 1965

New steroidal thiazoles with the heterocyclic ring located in the side-chain were prepared starting from the hyodesoxycholic acid.

The discovery these last years of certain steroidal heterocyclic compounds possessing remarkable physiological activities increased considerably the interest for this type of substances. Consequently, a large number of steroids containing thiazole, [2,3] pyrazole,[4] isoxazole,[5] isoxazoline,[6] and pyrimidine[7] rings have been prepared*. Most of them are compounds in which the heterocycle is condensed with the steran skeleton; derivatives with the heterocyclic ring in the side-chain have been reported especially in the thiazole series.[2]

---

* To whom correspondence should be addressed.

[1] PAPER I: F. HODOŞAN, Á. BALOGH and E. HAMBURG, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 857 (1964).

[2] R. M. DODSON (G. D. Searle & Co.), U. S. Pat. 2.705.232 29 Mar. 1955, *Chem. Abstr.* **50**, 5793 b (1956); J. W. RALLS and C. G. BERGSTROM (G. D. Searle & Co.), U. S. Pat. 2.793.207, 21 May 1957, *Chem. Abstr.*, **52**, 464 g (1958); K. TAKAMURA, C. ISONO, S. TAKAKU and Y. NITTA, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **11**, 604 (1963); K. TAKAMURA, C. ISONO, S. TAKAMA and Y. NITTA, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **11**, 613 (1963); K. TAKAMURA and S. TAKAMA (Chugai Pharmaceutical Co.) Japan Pat. 22.282, 21 Oct. 1961, *Chem. Abstr.*, **60**, 3058 e (1964); K. TAKAMURA and S. TAKAHISA, Japan Pat. 18. 690, 18 Sept. 1960, *Chem. Abstr.*, **60**, 4217 d (1964); T. YONENO (Shionogi & Co.), Fr. Pat. 1. 360. 436, 8 May 1964, *Chem. Abstr.*, **61**, 10746 b (1964).

[3] N. J. DOORENBOS and C. P. DORN Jr., *J. Pharm. Sci.*, **50**, 271 (1961), **51**, 414 (1962); H. J. RINGOLD, C. DJERASSI and J. A. ZDERIC (Syntex Corp.), U.S. Pat. 3. 080. 359, 5 Mar. 1963, *Chem. Abstr.*, **59**, 11609 c (1963); P. G. HOLTON and E. NECOECHEA, *J. Medicin. Pharmaceut. Chem.*, **5**, 1352 (1962); J. M. KRAEMER, K. BRUCKNER, K. IRMSCHER and K. H. BORK, *Chem. Ber.*, **96**, 2803 (1963); A. BOWERS and J. EDWARDS (Syntex Corp.), U. S. Pat. 3. 076. 801, 5. Feb. 1963, *Chem. Abstr.*, **59**, 12874 d (1963); T. YONENO (Shionogi & Co.), Japan Pat. 11. 128, 4 July 1960, *Chem. Abstr.*, **59**, 14080 c (1963); I. KITAGAWA and Y. SATO, *J. Org. Chem.*, **29**, 339 (1964); H. MROZIK, P. BUCHSACHER, J. HANNAH and J. H. FREID, *J. Medicin. Chem.*, **7**, 584 (1964); T. JONENO (Shionogi & Co.), Japan Pat. 15. 135, 30 July 1961, *Chem. Abstr.*, **61**, 16128 f (1964); T. KOMENO (Shionogi & Co.), Japan Pat. 26.404, 19 Nov. 1961, *Chem. Abstr.*, **62**, 10486 d (1965).

[4] R. O. CLINTON, A. J. MANSON, F. W. STONNER, A. L. BEYLER, G. O. POTTS and A. ARNOLD, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1513 (1959); C. G. BERGSTROM (G. D. Searle & Co.), U. S. Pat. 2.945.852, 19 July 1960, *Chem. Abstr.*, **54**, 22734 g (1960); R. SCIAKY, *Gazz. chim.*

In this paper we wish to describe the preparation of new thiazole compounds belonging to the second type. As starting substance the hyodesoxycholic acid (Ia) was chosen, whose carboxyl group presents a convenient point of attack for the introduction of the thiazole ring. On the other hand, the presence of two hydroxyl groups in positions 3 and 6 made possible the elaboration of the Δ^5-3β-hydroxylic system,[8] typical for natural sterols.

---

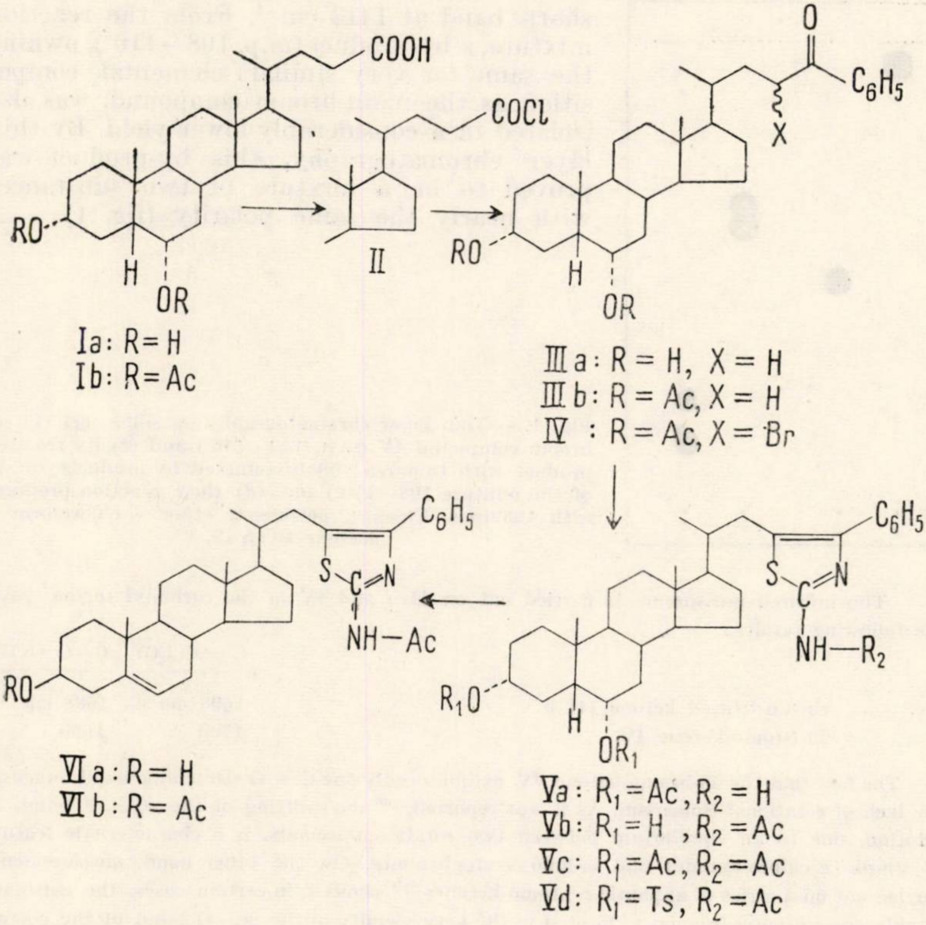
* Steroids with heteroatoms replacing one or more C-atoms within the steran skeleton, *i. e.*, the thia-, oxa-and aza-steroids, are not considered here.

Ital., **92**, 561 (1962); J. A. Moore, W. F. Holton, and E. L. Wittle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 390 (1962); C. H. Robinson, N. F. Bruce and E. P. Oliveto, *J. Medicin. Chem.*, **6**, 793 (1963); R. Sciaky and F. Facciano, *Gazz. chim. Ital.*, **93**, 1014 (1963); J. Vida and M, Gut, *J. Medicin. Chem.*, **6**, 792 (1963); Sterling Drug Inc., Brit. Pat. 911.814, 28 Nov. 1962. *Chem. Abstr.*, **59**, 10199 (1963); R. F. Hirschmann (Meick & Co.), U. S. Pat. 3. 092. 623, 4 June 1963, *Chem. Abstr.*, **59**, 12872 g (1963); A. A. Patchett, G. E. Arth and F. G. Hoffman (Merck & Co.), U. S. Pat. 3.094.521, 18 June 1963, *Chem. Abstr.*, **59**, 12874 h (1963); M. Tishler, N. G. Steinberg and R. F. Hirschmann (Merck & Co.), Belg. Pat. 617. 105, 30 Oct. 1962, *Chem. Abstr.*, **59**, 14082 g (1963); R. F. Hirschmann (Merck & Co.), U. S. Pat, 3. 092. 622, 4 June 1963, *Chem. Abstr.*, **60**, 3050 b (1964); P. De Ruggieri and C. Gandolf. (Ormonoterapia Richter), U. S. Pat. 3. 129. 220, 14 Apr. 1964, *Chem. Abstr.*, **61**, 5723f (1964); A. Bowers, J. A. Edwards and J. C. Orr (Syntex Corp.), U. S. Pat. 3. 144. 4471 11 Aug. 1964, *Chem. Abstr.*, **61**, 10746 f (1964); K. Morita (Takeda Chemical Industries) U. S. Pat. 3. 088. 944, 7 May 1963, *Chem. Abstr.*, **60**, 630 f (1964); M. Tishler, N. G. Steinberg and R. F. Hirschmann (Merck & Co.), Fr. Pat. M 1928, 19 Aug. 1963, *Chem. Abstr.*, **60**, 3059 h (1964); Roussel-Uclaf, Fr. Pat. M 1994, 30 Sept. 1962, *Chem. Abstr.*, **60**, 8098 a (1964); D. Bertin (Roussel-Uclaf), Fr. Pat. 1. 363. 858, 19 June 1964, *Chem. Abstr.*, **61**, 14751 g(1964); N. N. Suvorov and L. I. Klimova *Zhur. obshchei Khim.*, **34**, 3518 (1964); P. Buchschacher and F. Hirschmann (Merck & Co.), U. S. Pat. 3. 158. 601, 24 Nov. 1964, *Chem. Abstr.*, **62**, 4096 d (1965); D. Bertin and L. Nedelec, Fr. Pat. 1. 380. 419, 4 Dec. 1964, *Chem. Abstr.*, **62**, 10486 b (1965); P. Ruggieri, C. Gandolfi, D. Chiaramonti and U. Guzzi, *Gazz. chim. Ital.*, **95**, 257 (1965).

[5] R. O. Clinton, A. J. Manson, F. W. Stonner, R. G. Christiansen, A. L. Beyler, G. O. Potts and A. Arnold, *J. Org. Chem.*, **26**, 279 (1961); E. Marchetti and P. Donini, *Gazz. chim. Ital.*, **91**, 1133 (1961); A. J. Manson, F. W. Stonner, H. C. Neumann, R. G. Christiansen, R. L. Clarke, J. H. Ackerman, D. F. Page, J. W. Dean, D. K. Phillips, G. O. Potts, A. Arnold, A. L. Beyler and R. O. Clinton, *J. Medicin. Chem.*, **6**, 1(1963); E. Caspi and D. M. Piatak, *Chem. and Ind.*, **1962**, 1984; R. O. Clinton and A. J. Manson (Sterling Drug Inc.) U. S. Pat. 3. 135. 743, 2 June 1964, *Chem. Abstr.*, **61**, 5730 c (1964); A. Bowers and J. A. Edwards (Syntex Corp.) U. S. Pat. 3. 144. 449, 11 Aug. 1964, *Chem. Abstr.*, **61**, 13384 e (1964); R. O. Clinton and A. J. Manson (Sterling Drug Inc.), U. S. Pat. 3. 145. 200, 18 Aug. 1964, *Chem. Abstr.*, **61**, 16127 d (1964); Instituto Farmacologico Serono, Brit. Pat. 929. 743, 26 June 1963, *Chem. Abstr.*, **60**, 614 b (1964).

[6] A. J. Manson (Sterling Drug Inc.), U. S. Pat. 3. 100. 771, 13 Aug., 1963, *Chem. Abstr.*, **60**, 3049 b (1964); W. Fritsch, G. Seidl and H. Ruschig, *Liebigs Ann. Chem.*, **677**, 139 (1964); S. Noguchi, M. Imanishi and K. Morita, *Chem. Pharm. Bull.* (*Tokyo*), **12**, 1189 (1964).

[7] P. De Ruggieri, C. Gandolfi and D. Chiaramonti, *Gazz. chim. Ital.*, **92**, 768 (1962); P. De Ruggieri and C. Gandolfi, *Gazz. chim. Ital.*, **95**, 338 (1965).



Ia: $R = H$
Ib: $R = Ac$

IIIa: $R = H$, $X = H$
IIIb: $R = Ac$, $X = H$
IV: $R = Ac$, $X = Br$

VIa: $R = H$
VIb: $R = Ac$

Va: $R_1 = Ac$, $R_2 = H$
Vb: $R_1 = H$, $R_2 = Ac$
Vc: $R_1 = Ac$, $R_2 = Ac$
Vd: $R_1 = Ts$, $R_2 = Ac$

The free bile acid Ia was first converted into its diacetate Ib, and then into the acyl chloride II. The latter, treated with diphenyl cadmium, provided 24-phenyl-3α,6α-dihydroxy-5β-cholane-24-one (IIIa), identical to that formed as by-product from methyl hyodesoxycolate and phenylmagnesium bromide.[9]

The bromination of phenylketone diacetate (IIIb), in acetic acid at 60° gave rise to a monobromo compound melting at 144—146° as main product, whose chemical and spectral properties are in agreement with the formula IV. The fact that the bromine atom entered the adjacent position of the keto group results also from the disappearence of the carbonyl-perturbed CH_2 scissoring vibration, which occurs in the spectrum of the initial keto compound IIIb as a weak and sharp band at 1413 cm^{-1}. From the reaction mixture, a by-product (m.p. 108—110°), owning the same (or very similar) elemental composition as the main bromo compound, was also isolated in a considerably lower yield. By thin layer chromatography, this by-product was proved to be a mixture of two substances with nearly the same polarity (fig. 1).

---

[8] A. review of this problem see : F. HODOȘAN, *Rev. Chim. Acad. Bucarest*, **7**, 249 (1962).

[9] F. HODOȘAN, M. KIRCZ, H. MANTSCH and L. KOLOFON, *Z. Chem.*, **2**, 371 (1962).

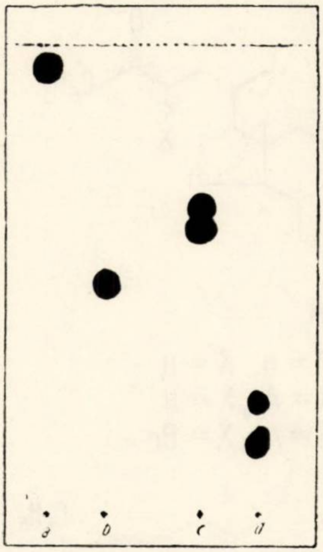


Fig. 1. — Thin layer chromatography on silica gel G : (*a*) bromo compound IV (m.p. 144—146°) and (*b*) its reaction product with thiourea ; (*c*) brominated by-products (m. p. of the mixture 108—110°) and (*d*) their reaction products with thiourea. Eluent : petroleum ether — chloroform — acetone 10 : 5 : 2.

The infrared measurements carried out on IIIb and IV in the carbonyl region gave the following results :

	C=O(Cl_4C)	C=O (KBr)
Unsubstituted ketone III b	1698 cm^{-1}	1688 cm^{-1}
23-Bromo-ketone IV	1700 ”	1690 ”

The fact that the 23-bromo-ketone IV exhibits only one C = O stretching band suggests the lack of rotational isomerism. As it was reported,[10a] the splitting of the $\nu C = 0$ band, in solution, due to an equilibrium between two rotational isomers, is a characteristic feature of simple α-chloro-ketones and ω-halo acetophenones. On the other hand, measurements carried out on a series of aliphatic α-bromo-ketones[10b] showed, in certain cases, the existence of only one carbonyl frequency, located in the very vicinity of the $\nu C=O$ band of the corresponding unbrominated ketones ; Sterescu and Ionescu[10c] found also a single band in the carbonyl region of the α-bromo-propiophenone. It follows, therefore, that the behaviour of the 23-bromo-ketone IV fits into a more general phenomenon occurring at α-brominated ketones with a more complicated chain. However, it is rather difficult to make a choice, based only on the existing data, between the two possible rotational isomers, *i.e.* between the *cis* and the *gauche* form (fig. 2). It was proved that in solution and in crystals the simple α-haloketones assume preferentially the more polar *cis* conformation, which is more stable under

---

[10] a) L. J. Bellamy and R. L. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4294 ; R. Norman Jones and E. Spinner, *Canad. J. Chem.*, **36**, 1020 (1958) ; H. E. Hallam and T. C. Ray, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 318 ; b) C. Rappe, *Arkiv Kemi*, **21**, 503 (1963) ; c) M. Sterescu and M. Ionescu, *Z. analyt. Chem.*, **211**, 95 (1965).

these conditions.[10a] In spite of this, by taking into account the very small difference between the carbonyl frequency of the 23-bromoketone IV and the unsubstituted ketone IIIb' we advance to the former the *gauche* conformation, in which the C=O and C–Br dipol-dipol interaction is insignificant (fig. 2).

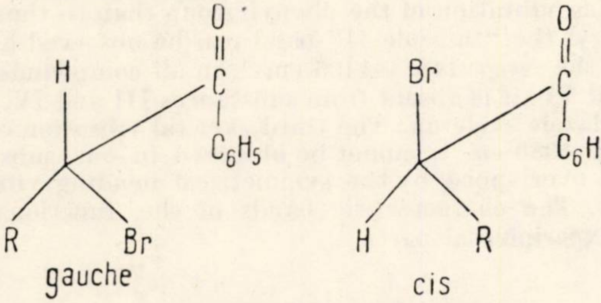


Fig. 2. — The two possible rotational isomeis of substance IV ($R = 3\alpha, 6\alpha$-diacetoxy-5β-bisnorcholane-22-yl) ; in both cases only one diasteroisomer is figured.

The 23-bromo-ketone IV, treated with thiourea, yielded an uncrystallizable product whose properties are in concordance with the structure Va. On heating with acetic anhydride, compound Va afforded the triacetate Vc which, unlike the starting substance, did not exhibit the characteristic colour reaction of the primary aromatic amino group (see experimental part). Under mild alkaline conditions, the triacetate Vc was converted into the monoacetyl derivative Vb.

The elaboration of the Δ^5-3β-hydroxylic system was obtained following the indications of Bharucha.[11] We tosylated at first the substance Vb and obtained the ditosylate Vd which, on heating with kalium acetate in aqueous dimethylformamide, provided a mixture of two substances, VIa and VIb. By acetylation of the crude reaction product we obtained the 3β-acetoxy-Δ^5 -steroid VIb. The pure hydroxy compound VIa was then prepared from VIb by acidic methanolysis.

The infrared spectra of the above-quoted steroidal thiazoles are in agreement with the spectral data of the 2-amino and 2-acetamido thiazoles reported earlier by certain authors.[12, 15] Since in our substances the thiazole ring is completely substituted, for its identification only the skeletal vibration, located by Katritzky[13] at about 1610, 1500, and 1380 cm^{-1}, can be taken into account; the first two correspond to Randall's "thiazole I" and "thiazole II" bands.[14] The "thiazole I" band is not observable in our compounds; this fact agrees with Mijović and Walker,[15] namely, that this band is "only observed in certain thiazole derivatives, and is usually weak". Therefore, the weak band in the range 1598—1608 cm^{-1}, appearing constantly in our thiazole compounds, is ascribed rather to the C = C stretching vibration of the phenyl group than to the thiazole ring. On the contrary, the "thiazole II" band can be observed as a weak and sharp band in the range 1488—1496 cm^{-1}, in all compounds with general formulae V and VI; it is absent from substances III and IV, which do not contain the thiazole skeleton. The third skeletal vibration of the thiazole ring,[13] at about 1380 cm^{-1}, cannot be observed in our substances, being very probably overlapped by the symmetrical bending vibration of the methyl groups. The characteristic bands of the functional groups are given in the experimental part.

---

[11] K. R. Bharucha, G. C. Buckley, C. K. Cross, L. J. Rubin and P. Ziegler, *Canad. J. Chem.*, **34**, 982 (1956).

[12] S. G. Bogomolov, Iu. N. Sheinker and I. Ia. Postovskii, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **93**, 277 (1953), *Zhur. obshchei Khim.*, **24**, 539 (1954); A. S. Silberg, E. Hamburg, Z. Frenkel and L. Cormoș, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 215 (1964).

[13] A. R. Katritzky, *Quart. Rev.*, **13**, 353 (1959).

[14] H. M. Randall, R. G. Fowler, N. Fuson and J. R. Dangl "Infrared Determination of Organic Structures", D. Van Nostrand Co., Inc., New York, 1949, p. 210.

EXPERIMENTAL

The melting points were determined in capillaries and are uncorrected. The rotations were taken in chloroform. The purity of some end-products was verified by thin layer chromatography on air-dried silica gel G, by using the following solvent systems:

petroleum ether	— chloroform— acetone	10 : 5 : 2	for compound	Va
"	— ethyl acetate	1 : 1	" "	Vb
"	— "	10 : 3	" "	Vc
"	— acetone	3 : 1	" "	VIa
"	— ethyl acetate	7 : 4	" "	VIb

The IR spectra were performed in KBr disks, by using a Zeiss UR 10 spectrophotometer with a NaCl prism.

24-Phenyl-3α, 6α-dihydroxy-5β-cholane-24-one (*IIIa*). A solution of C_6H_5MgBr was prepared from 5 g of magnesium and 25 ml of C_6H_5Br, in 100 ml of dry ether. Fine powdered $CdCl_2$ (20 g) was added, the solution diluted with 350 ml of dry benzene, and stirred for 20 minutes. From the solution, about 250 ml of solvent were distilled, under reduced pressure and gentle heating. The acyl chloride of the hyodesoxycholic acid (10 g) prepared as it was indicated previously,[1] dissolved in 100 ml of dry benzene, was then introduced dropwise, under stirring. After 30 minutes, 300 ml of 15% NH_4Cl solution were slowly added, under ice cooling. The organic layer was separated, washed, concentrated *in vacuo* to a small volume, and steam distilled. A resinous, uncrystallizable product (13 g) was obtained, which was hydrolysed as follows:

The product (1g) was boiled for 2 hours with 50 ml of 4% methanolic KOH. The solution was then evaporated *in vacuo*, the residue treated with chloroform, washed with water, dried, and evaporated. The residue was recrystallized from ethyl acetate. M.p. 202—203°, not depressed when mixed with IIIa obtained otherwise.[9] Yield: 0.4 g. By starting with 30 g crude product and working up the mother liquors, 21 g of pure IIIa could be obtained.

$C_{30}H_{44}O_3$ (452.7) *Calcd.*: C, 79.59; H, 9.81

Found: C, 79.35; H, 10.11.

---

[15] M. P. V. Mijović and J. Walker, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3381.

24-Phenyl-3α, 6α-diacetoxy-5β-cholane-24-one (*IIIb*). The substance IIIa (21 g) was boiled, for 4 hours, with 400 ml of acetic acid and 100 ml of acetic anhydride. Half of the solvent was then distilled *in vacuo*, and the solution poured into 4000 ml of water. The precipitate was filtered, washed, dried, and recrystallized twice from ethyl acetate. M.p. 114—116°, $[\alpha]_D = +28°$. Yield : 20 g. From the mother liquors 1.5 g of a product melting at 110—113° was recovered.

IR spectrum : 1733, 1245, 1028 (acetate); 1688 (keto group); 1598, 1580, 742, 690 (phenyl); 1413 (23-CH_2) cm^{-1}.

$C_{34}H_{48}O_5$ (536.7) *Calcd.* : C 76.09; H 9.01;
Found : C 76.10; H 9.19.

24-Phenyl-23-bromo-3α, 6α-diacetoxy-5β-cholane-24-one (*IV*). A solution of IIIb (4 g) in 40 ml of chloroform and 40 ml of acetic acid was treated with 2 ml of 66% HBr and heated in a thermostate at 60°. The reagent was then introduced by a slow stream of an inert gaz bubbled through a solution of 0.44 ml of bromine in 10 ml of chloroform; this operation lasted about 4 hours. The reddish coloured solution was diluted with water, the chloroformic layer was separated, and the aqueous layer extracted with chloroform. After washing with a $NaHCO_3$ solution, and then with water, the chloroform was removed. The crude product (4.4 g) was chromatographed on 460 g of activated silica gel containing 15% water. The column was prepared by using a mixture of light benzine (b.p. 68—80°) and ethyl acetate 10 : 3,and the elution was carried out with the same mixture. The main product was eluted with the first 750 ml of eluent; the next 500 ml did not contain any substance. By removing the solvent *in vacuo*, 3.8. of crude IV was isolated, which after two recrystallizations from 55 ml of ethanol gave 2.9 g of pure substance melting at 144—146°, $[\alpha]_D = +18°$.

IR spectrum : 1735, 1250, 1028 (acetate); 1690 (keto group); 1598, 1583, 704 (phenyl) cm^{-1}.

$C_{34}H_{47}BrO_5$ (615.6) *Calcd.* : C 66.33; H 7.69; Br 12.98;
Found : C 65.97; H 8.04; Br 12.70.

By continuing the elution with a new quantity of the above-quoted solvent mixture (about 500 ml), a second component was isolated in a yield of about 275 mg. Recrystallization from ethanol afforded 110 mg of a product melting at 108—110°, $[\alpha]_D = +25°$, which is a mixture of two substances (see fig. 1).

Found : C 65.82; H 7.89; Br 12.75

2'-Amino-4'-phenyl-5'-(3α,6α-diacetoxy-5β-bisnorcholane-22-yl)-thiazole (*Va*). The 23-bromo-ketone IV (m.p. 144—146°) (7 g) was dissolved in 120 ml ethanol, and 2 g of thiourea were added. After 3 hours boiling, the solution was concentrated *in vacuo* to a small volume, and poured into 150 ml of 3% ammonia. The precipitate was filtered, washed, and dried. Yield : 8 g. M.p. 155—165°. Attempts to crystallize this product from various solvents or/and by chromatography on silica gel were unsuccessful. The characteristic colour reaction for the primary aromatic amino group. *i.e.* diazotation and coupling with β-naphthol, performed following the usual technique,[16] was positive.

IR spectrum (in CCl_4) : 3492, 3398, 1628 (amino group); 1745, 1250, 1028 (acetate); 1608, 700 (phenyl); 1494 (thiazole II band) cm^{-1}.

---

[16] E. STAHL, "Dünnschicht-Chromatographie", 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 1962, p. 502.

2'-Acetamido-4'-phenyl-5'-(3α, 6α-diacetoxy-5β-bisnorcholane-22-yl)-thiazole (*Vc*). The substance Va (7 g) was heated at 90° with 40 ml of acetic anhydride, for 2 hours. The solution was poured into 500 ml of water containing 1 ml of conc. H_2SO_4, and stirred for about 6 hours. The precipitate was filtered, washed, and dried at 80°. The crude product (8 g) was recrystallized twice from ethanol with charcoal. M.p. 230—231°. No colour reaction for amino group was observed.

IR spectrum : 3268, 3228, 1690, 1555, 1295 (amide group) ; 1723, 1706, 1265, 1245, 1026 (acetate) ; 1598, 1578, 772, 700 (phenyl) cm^{-1}.

$C_{37}H_{50}N_2O_5S$ (634.8) *Calcd.* : C 70.01 ; H 7.99 ;
Found : C 70.12 ; H 7.87.

2'-Acetamido-4'-phenyl-5'-(3α,6α-dihydroxy-5β-bisnorcholane-22-yl)-thiazole (*Vb*). The substance Vc (1 g) was treated with 50 ml of 4% methanolic KOH, and allowed to stand at room temperature for 16 hours. The methanol was removed *in vacuo*, without heating, to a small volume, and poured into 250 ml of 3% HCl. The precipitate was filtered, washed, and dried. The crude product was mixed intimately with charcoal, and extracted with ether in a Soxhlet apparatus. The extract was concentrated to about 10 ml, and cooled. The crystalline precipitate was filtered, recrystallized from ether and then from a mixture of light ligroin and acetone 20 : 1. M.p. 193—195°, $[\alpha]_D = -5°$. Yield : 0.5 g.

IR spectrum : 3400 broad, 1035, 1025 (hydroxyl) ; 1685, 1550, 1290 (amide group) ; 1603, 770, 697 (phenyl) ; 1490 ("thiazole II") cm^{-1}.

$C_{33}H_{46}N_2O_3S$ (550.8) *Calcd.* : C 71.95 ; H 8.42 ; N 5.08 ; S 5.81 ;
Found : C 71.55 ; H 8.31 ; N 5.26 ; S 5.90.

2'-Acetamido-4'-phenyl-5'-(3α, 6α-ditosyloxy-5β-bisnorcholane-22-yl)-thiazole (*Vd*). The substance Vb (2.5 g) was dissolved in 20 ml of dry pyridine and cooled at 0°. A cold solution of 3.75 g of tosyl chloride in 5 ml of dry pyridine was added. The solution was allowed to stand at room temperature for 24 hours and poured, under stirring, into 200 ml of 5% HCl containing 100 g of ice. After 2 hours the precipitate was filtered, washed, and dried at 50°. The crude product (4.1 g) showed no crystallization tendency. On silica gel G, by using a mixture of petroleum ether—ethyl acetate — chloroform 4 : 3 : 2, a slight contamination with a less polar compound and with the starting substance was observed. The purification was performed as follows :

The crude product (4.1 g) was adsorbed on a column of 150 g of silica gel containing 15% of water. The elution was carried out with a mixture of ether and chloroform 2 :1. The first 150 ml of eluent contained the less polar by-product ; the next 200 ml eluted the pure ditosylate Vd (3 g).

2'-Acetamido-4'-phenyl-5'-(3β-acetoxy-Δ⁵-bisnorcholen-22-yl)-thiazole (*VIb*). The purified ditosylate Vd (3 g) was dissolved in 30 ml of dimethylformamide and treated with 3.2 g of kalium acetate and 6 ml of water. The solution was heated on a steam bath, for 4 hours, and then poured into 200 ml of dil. HCl. The precipitate was filtered, washed, and dried at 80°. The crude product (1.7 g) exhibited on a silica gel G layer, by using a mixture of petroleum ether — ethyl acetate 5 : 3 as eluent, two spots correspondings to the substances VIa andVIb, in about the same amount, as it was approximated on the basis of the colour intensity with $SbCl_3$.

Eight hundred mg from this mixture were acetylated with 6 ml of acetic anhydride and 6 ml of pyridine, at room temperature, for 16 hours. The mixture was worked up in the usual manner and the crude VIb recrystallized from 4 ml of acetic acid. M.p. 233—235° (decomp.), $[\alpha]_D = -22.5°$.

$C_{35}H_{46}N_2O_3S$ (574.8) *Calcd.* : C 73.12; H 8.06; N 4.87;
Found: C 72.68; H 8.59; N 5.06.

2'-Acetamido-4'-phenyl-5'-(3β-hydroxy-Δ⁵-bisnorcholen-22-yl)-thiazole (*VIa*). The derivative VIb (0.2 g) was suspended in 130 ml of dry methanol, treated with 5 ml of 27% methanolic HCl and shaken to complete dissolution (about 16 hours). The solution was then concentrated *in vacuo* to a small volume, and poured into 50 ml of water. The precipitate was filtered, washed, dried and recrystallized from 50 ml of methanol. M.p. 237—238°, $[\alpha]_D = -24°$. Yield : 100 mg.

IR spectrum : 3500, 1050 (hydroxyl); 3260, 3170, 1680, 1550, 1290 (amide group); 1601, 784, 698 (phenyl); 1488 ("thiazole II"); 840, 800 (Δ^5) cm^{-1}.

$C_{33}H_{44}N_2O_2S$ (532.8) *Calcd.* : C 74.39; H 8.32; N 5.26;
Found : C 74.02; H 7.93; N 5.52.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 393–404 (1966)

STRUCTURE AND REACTIVITY IN THE SUBSTITUTED NITROBENZENE SERIES. I

KINETICS AND MECHANISM OF THE ISONITROSATION OF NITRO-ALKYLBENZENES IN ALKALINE SOLUTION

NICOLAE BODOR and ALEXANDRU KÖVENDI

Chemical-Pharmaceutical Research Institute, Cluj

Received July 15, 1965

The reaction in alkaline solution of the active methylene attached to the benzene ring, with methyl nitrite was studied. A kinetic study effected in the *p*-nitro-alkylbenzene series proved the fine mechanism of the isonitrosation of methylene activated by the nitro-group, demonstrating that the rate-determining step is the first, the carbanion formation, as a result of an attack of the methoxide ion, followed by two rapid steps : the formation of the nitroso-derivate and its isomerisation into oxime. The effect of the position of the nitro-group, as well as the effect of the solvents on the reaction rate and on the activation enthalpy and entropy have been investigated.

The α-methylene of the aliphatic side-chain, activated by the ring-substituents, may react with methyl nitrite in alkaline solution, giving oximes.[1] Thus, the nitro-ethyl-benzenes react with methyl nitrite, and the corresponding acetophenone oximes are formed. [2, 3]

The mechanism of the isonitrosation in alkaline solution was not elucidated until now ; only the nitrosation catalysed by acids was clarified, when the nitrosonium ion (NO^+) is the reaction agent. [4, 5]

---

[1] O. Touster in R. Adams, "Organic Reactions", vol. VII, chap. VI.

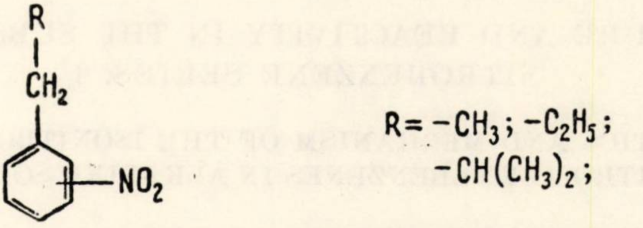
[2] A. Balog, A. Kövendi, D. Rotaru and E. Crăciunescu, Rom. Pat., 41 341.

[3] A. Kövendi and M. Kircz, *Chem. Ber.*, **97**, 1902 (1964).

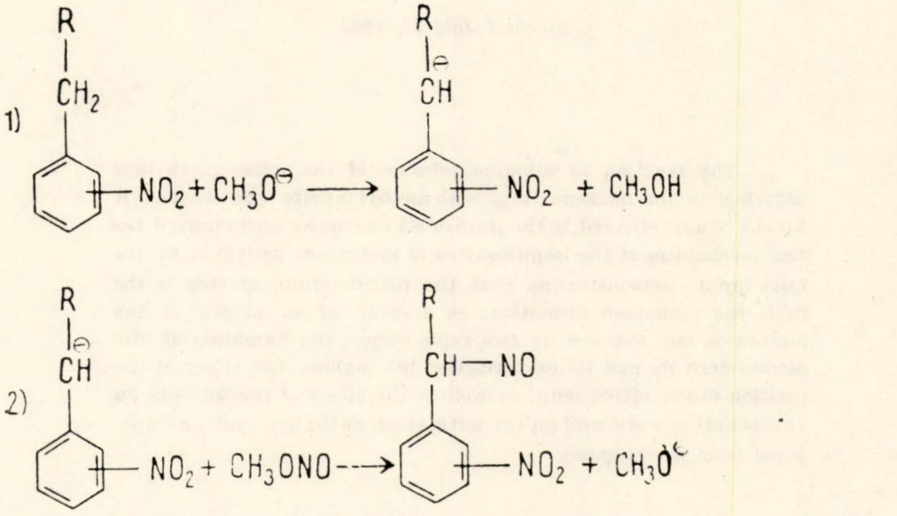
[4] T. A. Turney and G. A. Wright, *Chem. Rev.*, **59**, 497 (1959).

[5] J. H. Ridd, *Quart. Rev.*, **14**, 418 (1962).

In order to elucidate the fine mechanism of the isonitrosation the reaction of the following compounds was studied:



Similarly to the reactions of methylene activated by the electron-attracting groups, which take place in alkaline solution, the mechanism of the isonitrosation of nitro-alkylbenzenes may be considered as the sum of the following succession:



The overall reaction:

$$NO_2-C_6H_4-CH_2R + CH_3O^- + CH_3ONO \rightarrow (NO_2-C_6H_4-C(NO)-R)^- + 2CH_3OH$$

According to this assumption, the isonitrosation would have the following steps :

1. The nucleophilic attack of the methoxide (or hydroxide) ion, on the active methylene, followed by the formation of the carbanion.

2. The reaction of the carbanion formed with methyl nitrite.

3. The isomerisation of the nitroso-derivate formed, to the oxime, as a result of the attack of a secondary methoxide ion.

For the kinetic study of this reaction the following possibilities have been taken into account :

1. The analysis of the consumed sodium methoxide. However, this method did not give satisfactory results due to the low acidity of the oximes formed, so that the titration of the basicity of the reaction mixture, not including the sodium oximate formed, was impossible.

2. The determination of the quantity of oximes formed at various reaction-times was accomplished by two methods :

a. The gravimetrical determination of the corresponding dinitrophenylhidrazone. The accuracy of this method was unsatisfactory, owing to the necessity of separating the unreacted starting material from the precipitate, as well as to the acid hydrolysis of the oxime, which does not proceed quantitatively.

b. The analysis of the oxime formed, by the polarographical method, based on the reduction of the $-C=N-$ bond. However, the oxime formed must be separated quantitatively from the starting material also in this case because the NO_2-reduction-wave makes impossible the determination of the low oxime concentration; the methyl nitrite dissolved in the reaction mixture must be also removed, because it is reduced at the same potential as the oxime.

These methods may be used only for *p*-substituted derivatives, because the *o*-substituted oximes are transformed partly into benzoxazoles, under the reaction conditions used. [3]

3. Following the methyl nitrite consumption. On the basis of this method, the fine mechanism of the reaction was proved using the "kinetic isolation" of the nitroso-derivative. The quantity of the methyl nitrite entered into the reaction was determined volumetrically.

The solvent must be chosen so that the reaction rate would be measurable by this method, thus the usual solvents used in the isonitrosation (alcohols[1]), are unsuitable, the reaction rate being too law. From the mixtures (1 : 1) examined : dimethyl-formamide-methanol, pyridine-methanol, triethylamine-methanol, benzene-methanol and methanol, the most suitable is the pyridine-methanol.

The solubility of the methyl nitrite in the reaction mixture was determined, the initial ratio of nitro-alkylbenzene : methyl nitrite being 1 : 2.

It was proved that the methyl nitrite is consumed only for the isonitrosation of the corresponding nitro-alkylbenzene, while the mixtures methanol-sodium methoxide, pyridine-methanol-*p*-nitro-ethyl-benzene and pyridine-methanol-sodium methoxide do not react with the methyl nitrite.

The methyl nitrite concentration was determined in the reaction mixture at various reaction times, and it was found that the quantity of the methyl nitrite dissolved remained practically constant, so that the gaseous methyl nitrite consumed by the continuous saturation of the solution is exactly identical with the quantity consumed in the reaction.

The first significant result concerning the fine mechanism of the isonitrosation process was found by determining the dependence of the reaction rate from the methyl nitrite concentration. For this, parallel determinations were effected:

a. with a constant methyl nitrite concentration and pressure, according to the method given, and

b. with a continuously varying methyl nitrite concentration, which was obtained as follows: after the saturation of the reaction mixture with methyl nitrite, the reaction vessel was shut. As a result of the reaction, the initial concentration of the methyl nitrite was continuously falling.

However, it was found, that at the various reaction times, the quantity of the *p*-nitro-ethyl-benzene consumed in the isonitrosation, was essentially equal in both cases. It was thus demonstrated that the isonitrosation does not depend on the methyl nitrite concentration, that is, the second step of the isonitrosation, namely the reaction of the carbanion with methyl nitrite, does not influence the reaction rate.

Therefore, following the methyl nitrite consumption, the formation of carbanion ensues. The carbanion reacts very rapidly with methyl nitrite.

The reaction order was then determined. The overall order is 2, but the partial orders are: 1 for the nitro-ethyl-benzene and 1 for the sodium methoxide. This observation seems to be surprising, because according to the second step, the methoxide ion is regenerated very rapidly, as a result of the reaction of carbanion with methyl nitrite, so that the concentration of the sodium methoxide remained practically constant. However, this result makes possible the elucidation of the fine mechanism, because the second-order obtained can be explained as follows: the third step, the reaction of the nitroso-derivate with the methoxide ion (isomerisation into oxime) takes place more rapidly than the first step, that is the sodium methoxide, regenerated in the second step, disappears instantaneously in the third step; the overall rate of the isonitrosation decreases continuously, as though the reaction between the nitro-ethyl-benzene and sodium methoxide would take place in a single step, according to a simple, second order mechanism. Consequently, in the reaction mixture, there is practically no nitroso-derivate, because it was transformed into oxime, the very moment of its formation.

On the whole, this conclusion is in agreement with the effect of the nitroso-group, which accelerates the elimination of the second proton from the α-methylene.

The observations reported for the isonitrosation of the cyclic ketones,[1] or of the β-keto-esters,[6] namely that after the nitrosation of the tertiary, activated carbon atom, a cleavage of the molecule takes place, as the isomerisation of the nitroso-derivate into oxime can be regarded as a further proof, for the pronounced tendency of the active methylene to eliminate the secondary proton.

---

[6] C. R. Hauser and G. A. Reynolds, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 4250 (1948).

The obtained kinetic data indicate that in *p*-nitro-alkyl(-ethyl, -propyl, -isobutyl)-benzene series, the activation enthalpy remain essentially constant, showing that the weak inductive effects of the alkyl groups, and mainly because its reduction by the introduced methylene group, does not influence practically the activation enthalpy, the electron density of the methylene being determined by the strong effects of the nitro-group. (The approximate value of the difference between the activation enthalpies $\Delta\Delta H^{++}$ for *p*-nitro-ethyl- and -propyl-benzenes respectively was calculated from the substituent constants of these groups.[7] The obtained value 0.1 kcal/mole is smaller than the min. errors admitted for the determination of the activation enthalpy,[8] from kinetic data.) Therefore, the differences obtained among the isonitrosation rates of these compounds can be attributed to a kinetic steric effect, which explains the increase of the activation entropy from the methyl to the i-propyl groups.

The kinetic data obtained for the isonitrosation of the *o*-nitro-ethylbenzene shows that the reaction occurs much more slowly in this case, $k_0 < k_p$. However, the value of the activation enthalpy is smaller than that obtained for the *p*-nitro-derivate. This result is in agreement with the activating effect of the *o*-nitro-group. On the other hand, the kinetic steric effect influences the activation entropy.

Therefore, as the comparative values of the kinetic data obtained for *p*-nitro-ethyl-benzene and *o*-nitro-ethyl-benzene, were in good agreement with the theoretical presumption and owing to the precision with which these values were determined, a validity of the mechanism proposed for both cases was suggested.

Under the reaction conditions used, the *m*-nitro-ethyl-benzene cannot be isonitrosated, which is in accordance with the relative substituent constant of the *m*-nitro-group. ($\sigma_m = +0.71$; $\sigma_p = +0.78$; $\sigma_0 = +0.80$.)

The effect of the solvents on the isonitrosation rate was also studied. The obtained order of the rate constants is identical with that of the dipole moments : $k_{\text{dimethylformamide}} > k_{\text{pyridine}} > k_{\text{triethylamine}}$. However the rate constant obtained in methanol is smaller than in triethylamine-opposed to the corresponding dipole moments. These solvent effects on the reaction rates can be explained by the decrease in solvation of the methoxide ion by (dipolar) aprotic solvents (DMF, Py, TEA), suggesting that the methoxide ion is more active in these solvents[9] ; according to the mechanism suggested, a greater concentration of methanol (which is formed in the rate-determining step), decreases the rate. These results are in agreement with Lapworth's observation,[10] namely that in some cases the isonitrosation can be effected only by using an alcohol-free alcoxide.

---

[7] D. H. McDaniel and H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, **23**, 420 (1958).

[8] L. L. Schalager and F. A. Long, in V. Gold, "Advances in Physical Organic Chemistry", Academic Press, London, New York, 1963, p. 9.

[9] A. J. Parker, *Quart. Rev.*, **16**, 163 (1962).

[10] A. Lapworth, *J. Chem. Soc.*, **79**, 1274 (1901).

By determining the kinetic data also in dimethylformamide-methanol mixture, it was found that the solvent influences only the activation entropy, so that according to the literature [11] it is an "isoenthalpic series".

In conclusion, the second and third step of the isonitrosation of nitro-alkylbenzenes ($NO_2-C_6H_4-R, R = -C_2H_5; -C_3H_7; -CH_2CH(CH_3)_2$) occurs more rapidly than the first one, the carbanion-formation. (The isonitrosation of the nitro-toluenes was not studied in the present work, because a second reaction (dibenzyl-derivate formation)[12] makes impossible the kinetic study by the method we used.)

The oximes resulted from this isonitrosation were hydrolysed to the corresponding ketones. That is, the *p*-nitro-propiophenone, whose preparation by other methods [13-18] is rather difficult, can be obtained with a very good yield (78—80%), using the described isonitrosation.

EXPERIMENTAL AND RESULTS

o-nitro- and p-nitro-ethyl-benzene (I and II). A technical product was fractionated according to the literature. [19] Two fractions were collected :

o-nitro-ethyl-benzene, b.p. 68°/1 mm ; $n_D^{22} = 1.5352$.
p-nitro-ethyl-benzene, b.p. 78°/1 mm ; $n_D^{22} = 1.5452$.

n-propyl-benzene (III). A method given for the preparation of ethylbenzene [20] was adopted, using Huang-Minlon's modification. [21]

From 80 g of propiophenone (prepared by Read's method [22]) and a solution of 60 g sodium hydroxide and 60 ml hydrazine-hydrate in 500 ml of ethylenglycol, 78 g (87%) of n-propyl-benzene were obtained. B.p. 156—159°.

o-nitro- and p-nitro-propyl-benzene (IV and V). According to the method given for the nitration of the ethyl-benzene, [23] from 100 g of n-propyl-benzene and 300 g of nitration mixture (sulphuric acid cc. : nitric acid : water = 8 : 5 : 3) over 20°, 130 g (95 %) of mononitroderivates were obtained, which were fractionated to the corresponding compounds. [24-26]

---

[11] J. B. Rossel, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 5183.

[12] W. Schindler and F. Häfliger, Ger. Pat. (G. D. R. 13474), *Chem. Zentr.*, **129**, 11316 (1958).

[13] W. H. Hartung and C. P. Foster, *J. Amer. Pharm. Assoc. Chem. Abstr.*, **40**, 2130 (1946).

[14] N. Sugimoto, I. Iwao and H. Kakem, *J. Pharm. Soc. Japan*, **71**, 1161 (1951); *Chem. Abstr.*, **46**, 5011 (1952).

[15] W. H. Puter Baugh, F. W. Swamr and C. R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3438 (1952).

[16] M. A. Thorold Rogers, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 2784.

[17] A. R. Chaudhuri and T. N. Rosh, *J. Indian Chem. Soc.*, **28**, 563 (1951); *Chem. Abstr.*, **47**, 2132 (1953).

[18] C. R. Warner, E. J. Walsh and R. F. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1232.

[19] O. S. Vlabyrcik, P. M. Kochergin, K. E. Novikova, L. L. Bespalova, R. M. Titkova, A. M. Tyganova, G. D. Krasnojen and A. M. Grigorovski, *Zhur. priklad. Khim.*, **32**, 1830 (1959).

[20] A. I. Vogel, Longsmans, Green and Co, 1956, p. 516.

[21] Huang-Minlon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2802 (1948).

[22] W. T. Read, *J. Amer. Chem. Soc.*, **44**, 1746 (1922).

[23] H. C. Brown and W. H. Bonner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 605 (1954).

o-nitro-propyl-benzene, b.p. 86°/2 mm ; $n_D^{20} = 1.5280$;
p-nitro-propyl-benzene, b.p. 96–97°/2 mm ; $n_D^{20} = 1.5378$.

Isobutyro-phenone (*VI*). By adapting the procedure given for propiophenone, [22] from 1 l benzene, with 250 g isobutyric acid and 700 g of $AlCl_3$, 230 ml (52 %) of isobutyro-phenone were obtained. B.p. : 75°/2 mm.

Isobutyl-benzene (*VII*). Following the procedure given for the preparation of (III), from 230 ml of isobutyro-phenone in 1 kg ethylenglycol, with 145 ml hydrazine hydrate and 120 g sodium hydroxide, 144 g (74 %) of isobutylbenzene were obtained. B.p. : 106–112°/100 mm. n_D^{23} : 1.4880, being in agreement with the literature data. [27,28]

o-nitro- and p-*nitro-isobutyl-benzene* (*VIII and IX*). The method described by Rückhardt and Eichler[29] was used with some modifications.

From 144 g isobutyl-benzene, with 200 ml of nitration mixture (see IV and V) at 20°, 190 g (85 %) of mononitro-derivates were obtained. The crude mixture was separated by fractional distillation.

o-nitro-isobutyl-benzene, b.p. 73–74,5°/1 mm ; $n_D^{21} = 1.5200$.
p-nitro-isobutyl-benzene, b.p. 88–89°/1 mm ; $n_D^{22} = 1.5290$.

The oximes obtained by the isonitrosation of these nitro-alkylbenzenes according to the literature data, [3] were identical with those isolated from the mixtures used in the kinetic measurements :

(X) *o*-nitro-acetophenone-oxime, m.p. : 119–120° ;
(XI) *p*-nitro-acetophenone-oxime, m.p. : 176–178°.

The following were prepared similarly :

(XII) *p*-nitro-propiophenone-oxime. Yield : 75–78 %. m.p. : 143–145° (lit. 142–144°).
$C_9H_{10}O_3N_2$ (194.19) *Calcd.* : C 55.73 ; H 5.18 ; N 14.41 ;
Found : C 55.84 ; H 5.26 ; N 14.28 ;

(XIII) *p*-nitro-isobutyrophenone-oxime. Yield : 75–80 %. M.p. : 150–152°.
$C_{10}H_{12}O_3N_2$ (208.2) *Calcd.* : C 57.69 ; H 5.80 ; N 13.46 ;
Found : C 57.77 ; H 5.99 ; N 13.32.

The hydrolysis of the oximes. General method. 0.1 mole of oxime was boiled in 200 ml hydrochloric acid 20 % for 3–4 hours. The solution was extracted with benzene, the organic solution was washed with water, then twice with 30 ml of 10 % sodium hydroxide solution and again with water. After removing the benzene, the crude product was recrystallized from aqueous ethanol. Yield : 90–94 %.

---

[24] O. L. Brady and R. N. Cunningham, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 121.
[25] G. Braddeley and J. Kenner, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 303.
[26] H. Kondo, S. Uyeo, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **70**, 1087 (1937).
[27] E. Berliner and F. Berliner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1196 (1949).
[28] C. Rückhardt, *Chem. Ber.*, **94**, 2599 (1961).
[29] C. Rückhardt and S. Eichler, *Chem. Ber.*, **95**, 1940 (1962).

KINETIC DETERMINATIONS

Methyl nitrite

The methyl nitrite used in the kinetic measurements was prepared freshly before each determination, according to the method given in the literature, [30] with some modifications: to the mixture of 880 ml sodium nitrite 40 % and 230 ml of methanol, a hydrochloric acid (1 : 1) was slowly added.

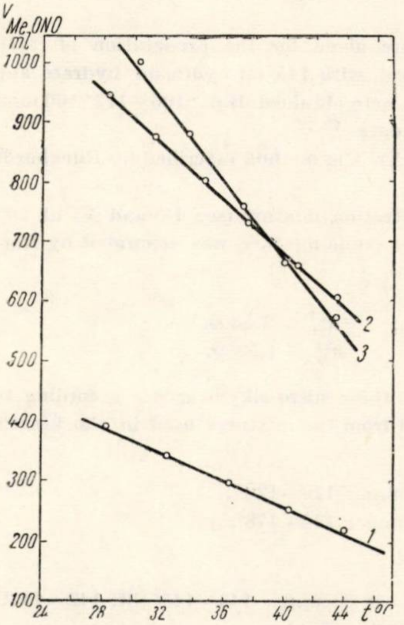


Fig. 1. — Solubility of methyl nitrite.

1, In 20 ml sodium methoxide 2 M; *2*, In a mixture of 20 ml sodium methoxide 2 M and 22.14 ml pyridine; *3*, In a solution of 0.02 moles *p*-nitro-ethylbenzene in pyridine, total 25 ml.

Analysis of the methyl nitrite. The method given for the analysis of an ethanolic solution of ethyl nitrite [31] was employed, with the necessary modifications.

In a nitrometer approx. 10 ml of the gaseous methyl nitrite were introduced, at a given temperature, and 3 ml ethanol were then added, in which the gas was completely dissolved. Two ml of 10 % potassium iodide solution and 2 ml dil. sulphuric acid were introduced. The mixture was stirred and the nitrogen oxide resulting from the reaction evolved. After thermostating, the volume of the nitrogen oxide must be equal to the initial volume of the methyl nitrite. Purity : min. 98.5 %.

The solubility of the methyl nitrite in the reaction mixture was determined by the gasometric method. The plot of the methyl nitrite dissolved, against temperature, is linear (fig. 1).

The constancy of the methyl nitrite concentration during reaction was demonstrated as follows :

according to the kinetic method used, *p*-nitro-ethyl-benzene was isonitrosated at 29.7°. The concentration of the methyl nitrite in samples from the reaction mixture was determined according to the method given above (the analysis of the methyl nitrite) at various reaction times.

Results obtained :

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Conc. MeONO at 29.7° ml/0.5 ml. reac. mixt.	11.4	11.4	11.35	11.4	11.45	11.4	11.4	11.4	11.4
Time minutes	10	20	30	60	80	100	120	180	300

---

[30] "Organic Syntheses", coll. vol. 2, New York, 1943, p. 363.

[31] D. C. Garratt "The Quantitative Analysis of Drugs", Chapman and Hall, Ltd., London, 1955, p. 343.

Isonitrosation of the nitro-alkylbenzenes. A general method for the kinetic study. A gasometric method was used. The reaction vessel, graduated gasometer and the levelling vessel were thermostated with an ultrathermostate "Höppler" (±0.02°). During the measurements, a constant pressure (1–15 mm wat) was maintained. The methyl nitrite was previously dried over potassium hydroxide. The reaction vessel was stirred with a large shaker (400 vibr/min) which provided the continuous saturation of the reaction mixture with methyl nitrite.

Example: 0.02 moles (3.02 g) of *p*-nitro-ethyl-benzene was dissolved in anh. pyridine, completing the solution to 25 ml. The solution was introduced in the reaction vessel, and after thermostating, was saturated with methyl nitrite. A previously thermostated 20 ml of sodium methoxide 2 M was then added. After the saturation of the mixture with methyl nitrite (approx. 1 min), the reaction vessel was connected to the graduated gasometer. Under continuous shaking, the methyl nitrite consumption was read from time to time. From these values after recalculating to normal conditions, the concentration changes were calculated.

The determination of the reaction order

The measurements were effected with *p*-nitro-ethyl-benzene, in pyridine-methanol solution. The overall order and the part orders were determined from initial rates according to the well-known method[32] (fig. 2).

Table 1

Conditions of measurements

a *p*-nitro-ethyl-benzene mole/l.	b CH_3ONa mole/l.	Temp. °C	No of curves in fig. 2
0.422	0.844	34.3	1
0.215	0.860	34.3	2
0.215	0.430	34.3	3
0.425	0.850	38.9	4
0.210	0.420	38.9	5

Table 2

Results of kinetic measurements

No of curves in fig. 2	v_0 initial rate mole/l. sec	Reaction order			$k \times 10^{-4}$ mole/l.s.	Δk %
		Overall	*p*-NEB	CH_3ONa		
1	0.450	—	1.08	—	1.26	1.75
2	0.230	2.03	—	1.01	1.24	1.9
3	0.113				1.22	1.64
4	0.778	2.09	—	—	2.15	1.6
5	0.180				2.03	1.5

---

[32] V. Stevens, "Chemical Kinetics", Chapman and Hall, London, 1961, p. 32.

The rate constants were calculated on the basis of the following equation for reactions of the second order:

$$k = \frac{1}{t(b-a)} \cdot \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

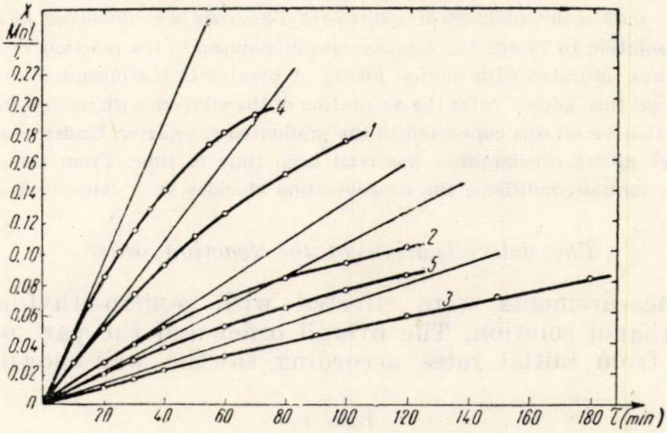


Fig. 2. — The rate-curves of the isonitrosation of *p*-nitro-ethyl-benzene in various concentrations and temperatures.

where a and b are the initial concentrations of the components at $t = 0$, expressed in mole/l;
x — concentration of the product formed;
t — time in seconds.

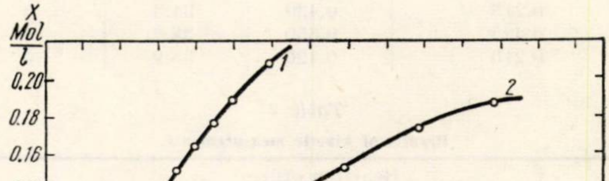


Fig. 3. — Isonitrosation rate-curves of *p*-nitro-ethyl-benzene in various solvents at 34.3°.

The square medium error Δk was calculated with the formula :

$$\Delta k = \pm \sqrt{\frac{\Sigma \varepsilon_i^2}{n\,(n-1)}}$$

The effect of the reaction medium on the isonitrosation rate

The rate measurements were effected with *p*-nitro-ethyl-benzene, at 34.3°, in various solvent mixtures. The initial concentrations were : 0.425 mole/l of the *p*-nitro-ethyl-benzene and 0.850 mole/l of the sodium methoxide (fig. 3, table 3).

Table 3

Results of kinetic measurements

No of curves	Solvent-mixture	Temp. °C	$k \times 10^{-4}$ mole/l. sec.	Δk	Δk %
1	dimethylformamide-methanol	34.3	3.08	±0.014	0.46
2	pyridine-methanol	34.3	1.26	0.022	1.75
3	triethylamine-methanol	34.3	0.48	0.0029	0.60
4	methanol	34.3	0.15	—	—

Kinetic data for the isonitrosation of the nitro-alkylbenzenes in alkaline solution

Table 4

Conditions of measurements

Compound	Conc. mole/l.	CH_3ONa mole/l.	Solvent	Temp. °C
p-nitro-ethyl-benzene	0.420	0.840	Py−MeOH	29.8 34.3 38.9
p-nitro-ethyl-benzene	0.416	0.796	DMF−MeOH	29.7 34.3 37.6
o-nitro-ethyl-benzene	0.430	0.860	Py−MeOH	34.3 38.9 43.5 47.8
p-nitro-propyl-benzene	0.426	0.814	Py−MeOH	34.3 38.9 43.6
p-nitro-isobuthyl-benzene	0.430	0.822	Py−MeOH	34.3 38.9 43.6

Table 5

Results of kinetic measurements

Compound	Temp. °C	k mole/l. sec.	Δk	Δk %	ΔH^{++} kcal/m	ΔS^{++} e.u.
p-nitro-ethyl-benzene in Py–MeOH	29.8	0.80×10^{-4}	± 0.014	1.75	20.4	− 9.8
	34.3	1.26	0.022	1.75		
	38.9	2.15	0.034	1.6		
p-nitro-ethyl-benzene in DMF–MeOH	29.7	1.89	0.021	1.1	20.2	− 7.6
	34.3	3.08	0.014	0.46		
	37.6	4.40	0.032	0.72		
o-nitro-ethyl-benzene in Py–MeOH	34.3	1.12×10^{-5}	0.0055	0.49	18.6	−20.1
	38.9	1.86	0.018	0.97		
	43.5	2.80	0.006	0.21		
	47.85	4.48	0.014	0.31		
p-nitro-propyl-benzene in Py–MeOH	34.3	0.64×10^{-4}	0.005	0.78	20.3	−11.7
	38.9	1.08	0.009	0.79		
	43.6	1.71	0.011	0.64		
p-nitro-isobuthyl-benzene in Py–MeOH	34.3	3.00×10^{-5}	0.029	0.94	20.3	−13.2
	38.9	4.83	0.045	0.93		
	43.6	7.87	0.141	1.8		

The values of the activation enthalpy and entropy were determined graphically on the basis of the Polányi-Eyring-Evans equation[33] :

$$k = kT/h._{\text{exp}} (- \Delta H^{++}/RT)._{\text{exp}} (\Delta S^{++}/R)$$

---

[33] S. Glasstone, K. Laidler and H. Eyring, "The Theory of Rate-Processes", New York, London, 1941, p. 24.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 405–411 (1966)

STRUCTURE AND REACTIVITY IN THE SUBSTITUTED NITROBENZENE SERIES. II

THE EFFECT OF THE STRUCTURE OF ALIPHATIC SIDE-CHAIN ON THE ISONITROSATION OF THE NITRO-ALKYLBENZENES AND ON THE PROPERTIES OF THE CORRESPONDING OXIMES RESULTED FROM THIS REACTION

NICOLAE BODOR, LUDOVIC FEY and ALEXANDRU KÖVENDI

Chemical-Pharmaceutical Research Institute, Cluj

Received July 5, 1965

The validity of Taft equation for the isonitrosation of the *p*-nitro-alkylbenzenes was demonstrated. The acid dissociation constants and the half-wave potentials from polarographic reductions have been determined for the oximes resulted from the isonitrosation of the corresponding nitro-alkylbenzenes. The validity of Taft equation for both these cases, confirmed the proposed parallelism between the effects of the structure of aliphatic side-chain on the three cases studied (isonitrosation, dissociation, polarographic reduction). The effect of the position of the nitro group on the oxime properties was investigated.

In the previous paper, [1] the kinetics and mechanism of the isonitrosation of nitro-alkylbenzenes have been investigated. For the isonitrosation of *p*-nitro-alkylbenzenes, R–Y, – where Y is the constant part of the molecule (p-$NO_2-C_6H_4-CH_2-$) including the activated methylene (reaction site), and R- aliphatic substituents of the methylene (-methyl, -ethyl, -isopropyl), – the validity of Taft equation (1) was supposed.

$$\log (k/k_0) = \rho^\star \cdot \sigma^\star \qquad (1)$$

According to the literature data, the *p*-nitro-ethylbenzene was chosen as standard compound (since $\sigma^\star_{CH_3} = 0.000$), the rate constant k_0 referring to its isonitrosation.

The correlation obtained (fig. 1) is satisfactory ($r = 0.958$), thus an extension of the Taft equation for the reaction of the activated methylene attached to a benzene ring is possible. (The methylene was activated both by the substituted benzene and by the aliphatic side-chain, but the effect of the aromatic part remained constant).The measurement of the validity of this linear relationship has been given according to the statistical method, which was proposed by Jaffé, [3] by calculating the correlation coefficient (r) and the standard deviation (s).

---

[1] N. Bodor and A. Kövendi, *Rev. Roumaine Chim.*, Part *I*, **11**, 393 (1966).

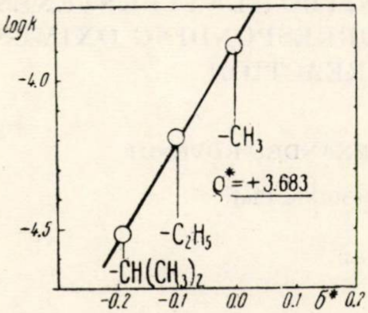


Fig. 1.— Taft plot for isonitrosation of the p-nitro-alkylbenzenes ; $r = 0.958$; $\rho^* = + 3.683$; $s = -$.

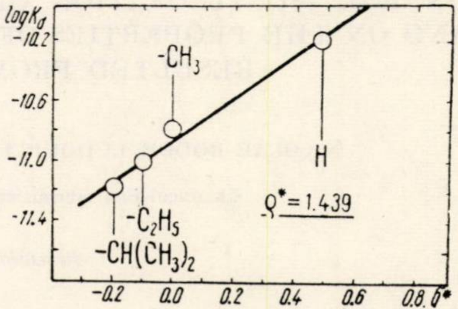


Fig. 2. — Taft plot for dissociation of the oximes $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\underset{\underset{\text{NOH}}{\|}}{\text{C}}\text{-R}$;

$r = 0.986$; $s = 0.016$; $\rho^* = + 1.439$.

A pronounced susceptibility of the reaction towards the influence of the substituents is indicated by the reaction constant ($\rho^* = + 3.683$).

According to the isonitrosation mechanism suggested, [1] a perfect parallelism between the effect of the aliphatic side-chain on the reactivity of activated methylene in isonitrosation, as well as on the properties of the oximes resulted from this reaction might be expected.

For the verification of this presumption, the acid dissociation constants of these oximes were determined, completing the series obtained from the isonitrosation with the benzaldoximes. These equilibrium constants were measured according to the differential spectrophotometrical method, [4-6] based on the difference between the UV spectra of the ionized and undissociated forms, a suitable method for the weak acids of this kind.

A good correlation between the measured dissociation constants and the corresponding Taft's constants was obtained (fig. 2).

The susceptibility of these equilibria towards the structural influences is smaller ($\rho^* = + 1.439$) than that obtained for the isonitrosation. (The reaction site being at a greater distance as to the substituent).

[2] R. W. Taft Jr., in M. S. Newman, "Steric Effects in Organic Chemistry", London, 1956, chap. 13, p. 556.

[3] H. H. Jaffé, *Chem. Rev.*, **53**, 191 (1953).

[4] A. Fischer, D. A. R. Rapper and J. Vaughan, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4060.

[5] A. I. Biggs and R. A. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 389.

[6] D. N. Purohit and N. C. Sogani, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2820.

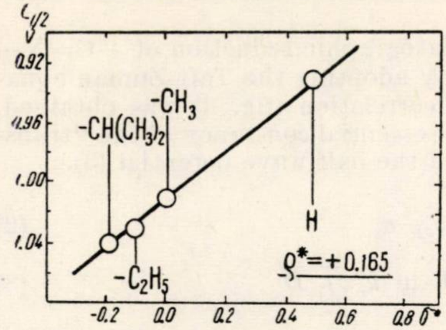
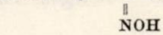


Fig. 3. — Taft plot for polarographic reduction of the oximes :



$p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\underset{\underset{\text{NOH}}{\|}}{\text{C}}\text{-R}$; $r = 0.999$; $s = 0.009$; $\rho^* = +0.165$.

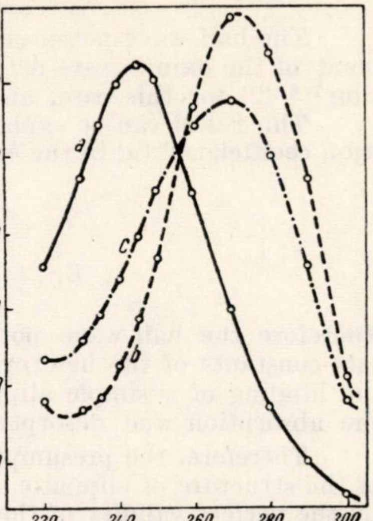


Fig. 5. — UV spectra of II :

a, in water ; *b*, in NaOH 0.1 N ; *c*, in buffer 10.73. →

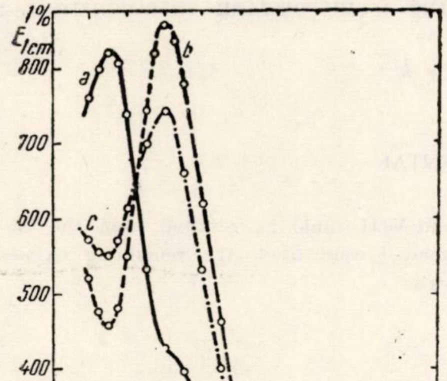


Fig. 4. — UV spectra of I :

a, in water ; *b*, in NaOH 0.1 N ; *c*, in buffer 10.73.

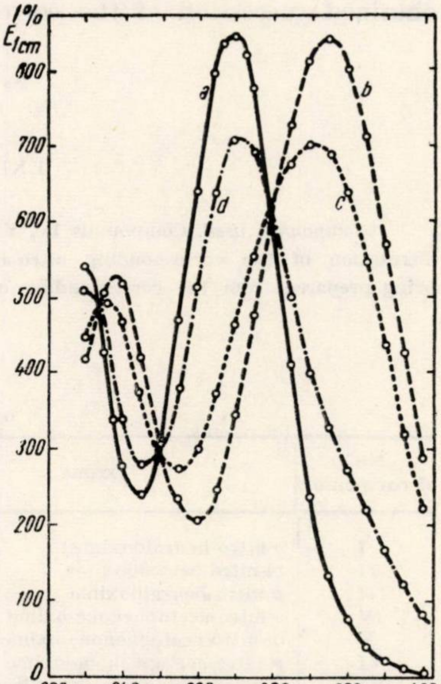


Fig. 6. — UV spectra of III :

a, in water ; *b*, in NaOH 0.1 N ; *c*, in buffer 10.73 ; *d*, in buffer 9.87.

The half-wave potentials from polarographic reduction of $-C=N-$ bond of the oximes vere determined. By adopting the Taft-Zuman equation [7, 8] (2) for this case, an excellent correlation (fig. 3) was obtained.

This result can be explained by the essential constancy of the "transition coefficient" (α) in the expression of the half-wave potential (3).

$$\Delta E_{1/2} = \rho_{\pi R}\cdot\sigma_x \tag{2}$$

$$E_{1/2} = RT/\alpha\cdot n\cdot F\cdot\ln\ k_f^0 \sqrt{t_1/D} \tag{3}$$

Therefore the half-wave potentials are perfectly proportional with the rate-constants of the heterogenous reduction process ($\ln\ k_f^0$), therefore in the binding of a simple aliphatic group to the side-chain no changes in the absorption and desorption processes were produced.

Therefore, the presumption referring to the parallelism in the effect of the structure of aliphatic side-chain in these three cases was confirmed by the perfect validity of the Taft equation.

The dissociation constants obtained for *o*-, *m*-, *p*-nitrobenzaldoximes and *o*-, *m*-, *p*-nitro-acetophenonoximes are in good agreement with the obtained succession of the corresponding isonitrosation rate-constants :

$$k_p > k_o > k_m$$

EXPERIMENTAL

Compounds used. Compounds IV, VI, VII and VIII (table 1), resulted from the isonitrosation of the corresponding nitro-alkylbenzenes [1] were used, the remaining oximes being prepared from the corresponding oxo-derivates.

Table 1

Oximes used

No of compound	Oxime	Recrystallized 2 × from	M.p. °C
I	*o*-nitro-benzaldoxime	dil. acetic acid	101–102
II	*m*-nitro-benzaldoxime	ethanol-water	121–123
III	*p*-nitro-benzaldoxime	ethanol-water	132–133
IV	*o*-nitro-acetophenone-oxime	ethanol-water	119–120
V	*m*-nitro-acetophenone-oxime	dil. acetic acid	131–132
VI	*p*-nitro-acetophenone-oxime	ethanol-water	176–178
VII	*p*-nitro-propiophenone-oxime	benzene and dil. ethanol	143–145
VIII	*p*-nitro-isobutirophenone-oxime	benzene and dil. ethanol	150–152

---

[7] P. ZUMAN, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **25**, 3225 (1960).

[8] P. ZUMAN, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **25**, 3265 (1960).

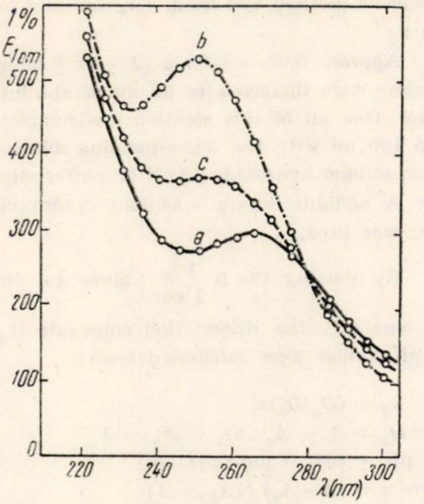


Fig. 7. — UV spectra of IV :
a, in water ; *b*, in Na OH 0.1 N ; *c*, in buffer 10.73.

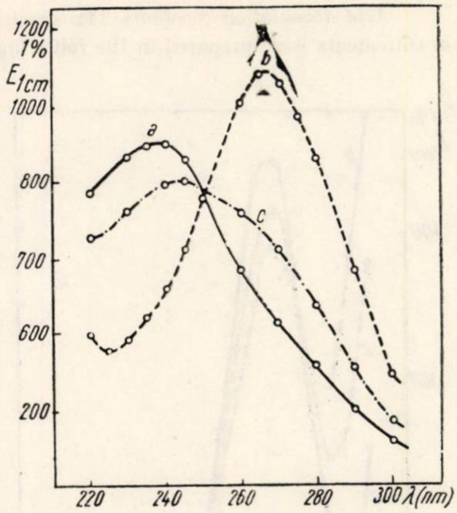


Fig. 8. — UV spectra of V :
a, in water ; *b*, in NaOH 0.1 N ; *c*. in buffer 10.73

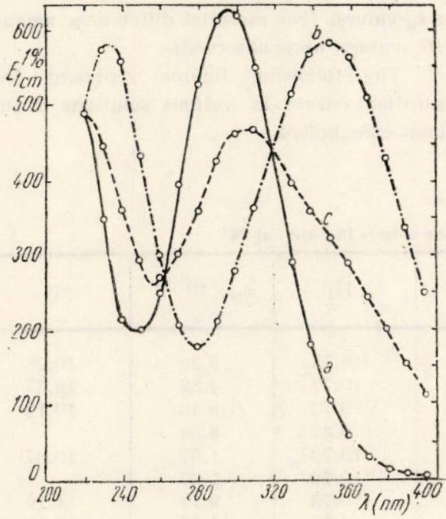


Fig. 9. — UV spectra of VI :
a, in water ; *b*, in NaOH 0.1 N ; *c*, in buffer 10.73.

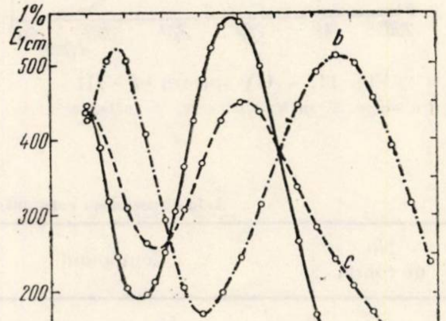


Fig. 10. — UV spectra of VII :
a, in water ; *b*, in NaOH 0.1 N ; *c*, in bnffer 10.73

Acid dissociation constants. The spectrophotometric method was used. The solutions for measurements were prepared in the following manner :

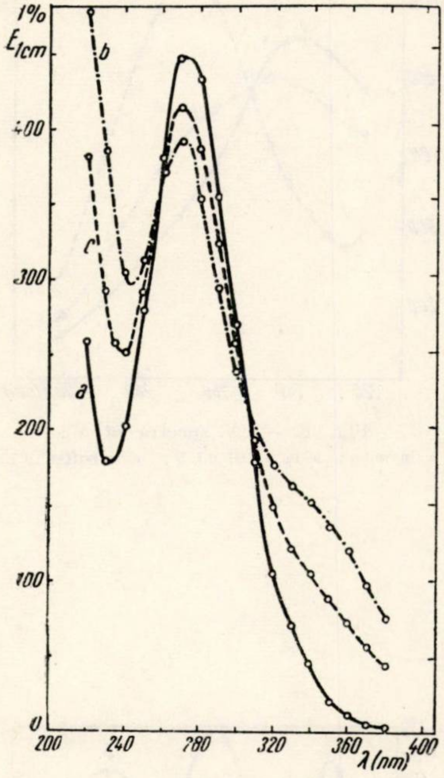


Fig. 11. — UV spectra of VIII :
a. in water; *b.* in NaOH 0.1 N; *c.* in buffer 11.30.

Approx. 0.03 — 0.05 g (2×10^{-4} mole) of oxime were dissolved in 50 ml of absolute alcohol. One ml of this solution was completed to 100 ml with the corresponding solution (water, sodium hydroxide 0.1 N or buffer solution). A sodium borate — sodium hydroxide buffer was used.

By plotting the $E^{1\%}_{1\text{ cm}}$ values to the wave-length λ, the dissociation constants (k_d) and pK values were calculated from :

$$k_d = (D_a/D_b)k_t$$

where $D_a = A - A_a$; $D_b = A_b - A$

or $\text{pK} = \text{pH}_t - \log\,(q/(1-q))$

where $q = (A - A_a)\,/\,(A_b - A)$

k_t = dissociation constant of the buffer,

A_a — absorption in water,

A_b — absorption in sodium hydroxide 0.1 N,

A — absorption in buffer.

The D_a/D_b ratio was calculated at various (6—8) λ-values, sufficiently far from the isobestic points. The arithmetical mean of these values was used for the computation of the k_d-values. (No essential differences among D_a/D_b-values were observed).

The following figures represent the absorption curves in various solutions of the oximes examinated.

Table 2

Acid dissociation constants of some oximes in water, at 23°

No of comp.	Compound	pH_t	$k_d \times 10^{-11}$	pK
I	*o*-nitro-benzaldoxime	10.73	5.20	10.28
II	*m*-nitro-benzaldoxime	10.73	4.32	10.37
III	*p*-nitro-benzaldoxime	10.73	6.43	10.19
		9.87	6.54	
IV	*o*-nitro-acetophenone-oxime	10.73	1.07	10.97
		10.79	1.07	
V	*m*-nitro-acetophenone-oxime	10.73	0.79	11.10
VI	*p*-nitro-acetophenone-oxime	10.73	1.62	10.79
VII	*p*-nitro-propiophenone-oxime	10.73	0.98	11.01
VIII	*p*-nitro-isobutyro-phenone-oxime	11.30	0.65	11.19

Polarographic determinations. Approx. 0.015–0.03 g of oxime was dissolved în 50 ml of alcohol. A portion (5 ml) of this solution was completed to 100 ml with the buffer solution (acetic acid-sodium acetate) pH = 4.5, and 1 ml gelatine 1 %. The solution was polarographed after removing the oxygen by means of an inert gas. The anod potential was determined for each case.

Table 3

Half-wave potentials of some oximes (—C=N—bond) in buffer pH 4.5 at 23°

No of comp.	Compound	$E_{1/2}$
I	*o*-nitro-benzaldoxime	−0.96
II	*m*-nitro-benzaldoxime	−0.94
III	*p*-nitro-benzaldoxime	−0.93
IV	*o*-nitro-acetophenone-oxime	−1.15
V	*m*-nitro-acetophenone-oxime	−1.05
VI	*p*-nitro-acetophenone-oxime	−1.01
VII	*p*-nitro-propiophenone-oxime	−1.03
VIII	*p*-nitro-isobutyrophenone-oxime	−1.04

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 413–420 (1966)

STRUCTURE AND REACTIVITY IN THE SUBSTITUTED NITROBENZENE SERIES. III

THE EFFECT OF *p*-SUBSTITUENTS ON THE ISONITROSATION OF THE *o*-NITRO-ETHYLBENZENE

NICOLAE BODOR and ALEXANDRU KÖVENDI

Chemical-Pharmaceutical Research Institute, Cluj

Received July 5, 1965

The isonitrosation of *p*-substituted *o*-nitro-ethylbenzenes, in alkaline solution, constitutes an "isoentropic series". The effect of *p*-substituents on the rate of the reaction fits excellently the Hammett equation. Substituent constants for some new *p*-substituents (-ethoxymethyl,-pyperidylmethyl,-phenylsulphonyl, -dimethylaminosulphonyl) were determined. The values of these constants obtained from the kinetic data, agree with those calculated according to Charton's method. Some inductive substituent constants were estimated.

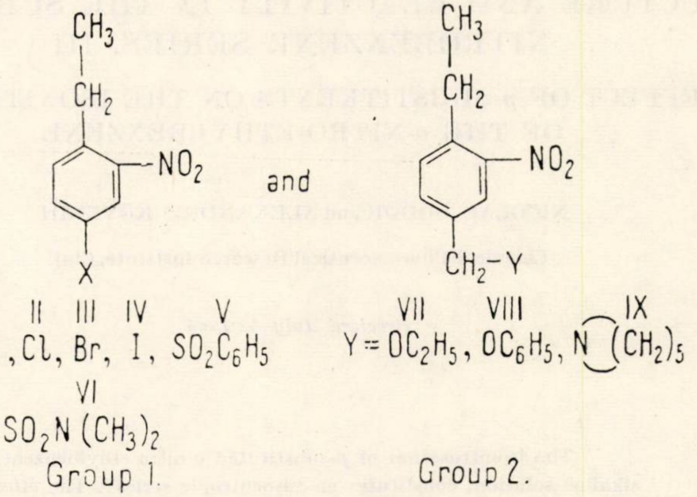
In a previous paper [1] we have described the investigations referring to the mechanism of the isonitrosation of the nitro-alkylbenzenes, which in the case of *o*-nitro-ethylbenzene is also valid. The *p*-substituents introduced in *o*-nitro-ethylbenzenes would be expected to change their isonitrosation rate according to the mechanism suggested, and therefore the electron-attracting groups would increase and the electron-releasing groups would decrease the reaction rate. These substituent effects might be expected to correlate with the Hammett equation (1), since the validity of this equation for multiple substituents was demonstrated, according to the additivity of their effects. The common formula of the Hammett equation [2] (1) was applied, because the *o*-nitro-group is a constant substituent in the examined series, the constant k_0 referring to the isonitrosation of the *o*-nitro-ethylbenzene.

$$\log (k/k_0) = \rho \cdot \sigma \tag{1}$$

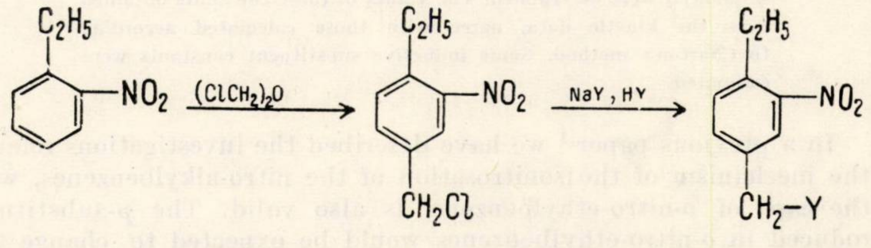
---

[1] N. Bodor and A. Kövendi, *Rev. Roumaine Chim.*, Part I, **11**, 393 (1966).
[2] H. H. Jaffé, *Chem. Rev.*, **53**, 191 (1953).

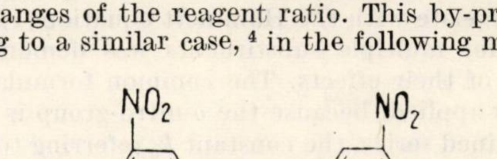
Therefore a kinetic study was carried out, according to the method described in an earlier work, [1] (for the isonitrosation of the *p*-nitro-alkylbenzenes) by determining the kinetic data for the following compounds :


CH3
CH2
NO2
X
and
CH3
CH2
NO2
CH2–Y
I II III IV V
X = H, Cl, Br, I, SO2C6H5
VI
SO2N(CH3)2
Group 1.
VII VIII IX
Y = OC2H5, OC6H5, N(CH2)5
Group 2.

The compounds from group 1 were prepared according to the previously described methods, [3] and those from group 2, following the scheme :


C2H5
NO2
(ClCH2)2O
C2H5
NO2
CH2Cl
NaY, HY
C2H5
NO2
CH2–Y

The low yield of the chloromethylation can be explained with a by-product formation, which cannot be prevented by the changes of the reaction temperature (0—40°) or of the reaction time (4—18 hours), as well as by the changes of the reagent ratio. This by-product can be formulated according to a similar case, [4] in the following manner :


NO2
C2H5
CH2
NO2
C2H5

---

[3] A. Kövendi and M. Kircz, *Chem. Ber.*, **97**, 1896 (1964).

[4] Saul R. Buc, U. S. Pat. 2, 758, 137 ; *Chem. Zentr.*, **128**, 5114 (1957).

The structure was confirmed by its analysis.

From the rate constants obtained at various temperatures the activation enthalpies and entropies were determined.

The activation entropy remained essentially constant $(\partial \Delta S / \partial \sigma)_T = 0$ (according to the minimum errors ± 0.4 e. u. [5]), therefore the isonitrosation of these substituted nitro-ethyl-benzenes constitutes an "isoentropic series" [6] which indicates a perfect validity of the Hammett equation. Indeed, an excellent correlation has been obtained (fig. 1).

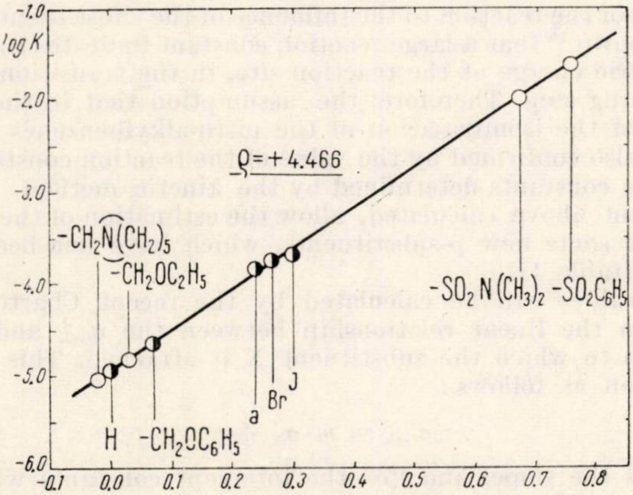


Fig. 1. — Hammett plot for isonitrosation of *p*-substituted *o*-nitro-ethylbenzenes in piridine-methanol at 34.3°. $r = 0.997$; $s = 0.048$; $\rho = + 4.466$.

The rate constants for some compounds (V, VI, VII and IX) were extrapolated to 34.3°, which was chosen as a comparative temperature; due to the high differences between the isonitrosation rates of the compounds examined, no common temperature was found, where the rate constants might be determined with the required accuracy.

(For the *p*-Cl, -Br, and -I the Van Bekkum's [7] substituent constants were used while for the *p*-phenoxymethyl group, the constant estimated by Exner and co-workers. [8, 9] These constants given in literature are noted in figure 1, with the semifull points).

The correlation coefficient (r) and the standard deviation (s), as well as the measures of the precision with which the data fit the Hammett equation, calculated by Jaffé's method, [2] are excellent.

---

[5] L. L. Schalager and F. A. Long in : V. Gold "Advances in Physical Organic Chemistry", Academic Press, London, New York, 1963, p. 9.

[6] J. B. Rossel, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 5183.

[7] H. Van Bekkum, P. E. Verkade and B. M. Wepster, *Rec. Trav. Chim.*, **78**, 815 (1959).

[8] O. Exner and J. Jonás, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **27**, 2296 (1962).

[9] A. Talvik, P. Zuman and O. Exner, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **29**, 1266 (1964).

The positive value of the reaction constant (ρ) is in a good agreement with the mechanism proposed [1] according to which the nucleophilic attack of the methoxide ion is the rate-determining step. However the high positive value of this constant (+4.466) indicates first a pronounced susceptibility of the reaction to the influence of the substituents. Although, it has been shown [10] that a large reaction constant indicates the apparition of a full electric charge at the reaction site, in the transition state of the rate-determining step. Therefore, the assumption that in the rate-determining step of the isonitrosation of the nitro-alkylbenzenes a carbanion is formed, is also confirmed by the value of the reaction constant.

The rate constants determined by the kinetic method, and the reaction constant above calculated, allow the estimation of the substituent constants, for some new *p*-substituents, which have not been described in literature (table 1).

These values can be calculated by the recent Charton's method too, based on the linear relationship between the σ_{G_2X} and σ_X, where G_2 is a group to which the substituent X is attached. This relationship can be written as follows :

$$\sigma_{G_2X} = m \cdot \sigma_X + c \tag{2}$$

where "*m*" is the slope, and "*c*" the intercept constants which characterized G_2.

Table 1

Substituent constants obtained by the rate-measurements and by Charton's method

No	X *p*-substituents	σ_X experim.	σ_X calculated
1	$-SO_2N(CH_3)_2$	+0.674	+0.608
2	$-SO_2C_6H_5$	+0.758	+0.778
3	$-CH_2OC_2H_5$	+0.026	
4	$-CH_2\overbrace{\underbrace{N\quad(CH_2)_5}}$	−0.021	

In the first case, when G_2 is SO_2-, the values "*m*" and "*c*" can be computed from the corresponding substituent constants of $-SO_2CH_3$ and $-SO_2NH_2$, respectively of $-CH_3$ and $-NH_2$ groups, [2, 12] obtaining the values : $m = 0.281$ and $c = 0.776$. By using these constants for the calculation of the substituent constants of p-$SO_2C_6H_5$ and p-$SO_2N(CH_3)_2$ groups, values in a good agreement with the experimental data were obtained (table 1).

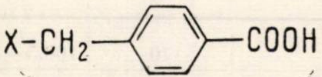
---

[10] D. S. Noyce and H. S. Avar Bock, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1644 (1963).

[11] M. Charton, *J. Org. Chem.*, **28**, 3121 (1963).

[12] R. W. Taft, Jr. and I. C. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5343 (1959).

The constants obtained for the substituents attached with the methylene group to the benzene ring, may be compared with Exner's values;[8] the inductive effect of the substituents has been examined, removing the mesomeric effects with the methylene group in series:



Thus the value obtained in the present paper for the *p*-ethoxymethyl group (+0.026), is in excellent agreement with the Exner's constant of the analogous *p*-methoxymethyl group (+0.030). This agreement indicates that the inductive constants of $-OC_2H_5$ and $-\overset{\frown}{\underset{\smile}{N}}(CH_2)_5$ groups can be computed with a good accuracy, from experimental rate constants.

So, the constants "*m*" and "*c*" of the Charton's equation ($G_2 = -CH_2-$) have been determined by the graphical method, from the experimental results given by Exner[8] and Taft.[12, 13] By plotting σ_{CH_2X} against $\sigma_{I(X)}$, a straight line was obtained, from which the corresponding constants $m = 0.59$ and $c = 0.27$ were obtained. The slope *m* is identical with Exner's "transmission coefficient" (ε), which represents the reduction of the inductive effect by the methylene group.

The new inductive constants calculated are:

The value obtained for the ethoxy-group can be compared with the inductive constants given for the methoxy-group: 0.25[12]; 0.29[13]; 0.31.[8]

Thus, for the calculation of the inductive constants of *p*-substituents, which are separated with a methylene group from the benzene ring, a general expression can be given, independent of the reaction examined:

Substituent X	$\sigma_{I(X)}$
$-OC_2H_5$	+0.285
$-\overset{\frown}{\underset{\smile}{N}}\ (CH_2)_5$	+0.258

$$\sigma_{I(X)} = 0.59\,\sigma_{p-CH_2X} + 0.27 \qquad (3)$$

In conclusion, the quantitative effect of the *p*-substituents on the isonitrosation of *o*-nitro-ethylbenzene is characterized by the Hammett equation, with a high accuracy. The results obtained in the present verification of this correlation are in good agreement with the mechanism suggested in the previous work.[1]

EXPERIMENTAL AND RESULTS

The *p*-substituted *o*-nitro-ethylbenzenes were prepared according to the literature data or by applying the usual methods. Thus *p*-chloro, -*p*-bromo, and *p*-iodo-*o*-nitro-ethylbenzene were obtained by the method described in an earlier paper,[3] from the *p*-amino-ethylbenzene, by nitration and diazotation ; *p*-sulphonyl-derivatives were prepared from the *p*-chlorsulphonyl-*o*-nitro-ethylbenzene, obtained by chlorosulphonation of the *o*-nitro-ethylbenzene.

---

[13] R. W. Taft Jr., S. Ehrenson, I. C. Lewis and R. E. Glick, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5352 (1959).

	Yield %	b.p. °C	b.p. lit. [3]
p-chloro-*o*-nitro-ethylbenzene	70	100.5 – 102.5/3 mm	132 – 135/16 mm
p-bromo-*o*-nitro-etylbenzene	76	111.5 – 113.5/3 mm	113 – 115/2 mm
p-iodo-*o*-nitro-ethylbenzene	73	125.5 – 127/3 mm	m.p. 43 – 4
p-dimethylaminosulphonyl-*o*-NEB	73	m.p. 90	90
p-phenylsulphonyl-*o*-NEB	73	m.p. 63	63 – 64

p-*chloromethyl*-o-*nitro-ethylbenzene.* The chloromethylation of the *o*-nitro-ethylbenzene was carried out according to the methods given for the chloromethylation of *p*-nitro-ethylbenzene[14] and *p*-nitro-toluene [15] respectively, with the necessary modifications.

To a mixture of 480 g (420 ml) of *o*-nitro-ethylbenzene and 550 g (400 ml) of bis-chloromethyl-ether, 770 g (400 ml) of chlorosulphonic acid were added under stirring, without running the temperature above 15°. The reaction mixture was allowed to stand at room temperature onvernight, then 2.5 kg of ice were added. The separated oil was extracted with benzene, and the precipitated substance was filtered. The solution was washed with water and dried over magnesium sulphate. After removing the solvent, the mixture was distilled under reduced pressure. The fraction, boiling at 130°/3 – 4 mm, contained the bis-chloromethyl-ether and the remainder starting *o*-nitro-ethylbenzene.

The *p*-chloromethyl-*o*-nitro-ethylbenzene was distilled at 130 – 140°/3 – 4 mm. Yield : 232 g (36.5 %).

$C_9H_{10}ClNO_2$ (199.64). The obtained oil will be used without other purification in syntheses.

+The filtered precipitate was dried and recrystallized twice from ethanol. 3,3′-Dinitro-4,4′-diethyl-diphenylmethane, m.p. : 148 – 150° was obtained.

$C_{17}H_{18}N_2O_4$ (314.3) *Calcd.* : C 64.96 ; H 5.77 ; N 8.91 ;
Found : C 64.88 ; H 5.87 ; N 8.91.

p-*ethoxymethyl*-o-*nitro-ethylbenzene.* In 450 ml of absolute alcohol 23 g metallic sodium were gradually dissolved. After cooling to 15°, 189 g of *p*-chloromethyl-*o*-nitro-ethylbenzene were added. The reaction mixture allowed to stand at room temperature overnight. The sodium chloride crystallized, and the sodium sulphate, separated after neutralization of the reaction mixture with sulphuric acid 10 %, were filtered. The crude residue obtained after the removal of ethanol was dissolved in benzene. The solution was washed with water and dried over sodium sulphate. After removing the benzene, the product was distilled under reduced pressure.

B.p. : 127 – 129°/2.5 mm. Yield : 175 g (88 %).

$n_D^{27} = 1.5184$.

$C_{11}H_{15}NO_3$(209.24) *Calcd.* : C 63.13 ; H 7.24 ; N 6.69 ;
Found : C 63.02 ; H 7.40 ; N 6.74.

---

[14] W. Polaczkova and N. Porowka, *Roczniki Chem.*, (Ann. Soc. Chim. Polanum) **31**, 1207 ; *Chem. Zentr.*, **131**, 1807 (1960).

[15] E. Bălă, Z. Dumitrescu and I. Marcus. 2nd Comm. Ses. Sci. of I.C.C.F. 1961, p. 18.

p-*phenoxymethyl*-o-*nitro-ethylbenzene.* In 220 ml of absolute methanol, 11.5 g metallic sodium were added. The methylate solution was cooled, and 52 g phenol were then added. Under stirring, 95 g of *p*-chloromethyl-*o*-nitroethylbenzene were then dropwise added. The mixture allowed to stand one hour at room temperature and refluxed 2 hours. After neutralization with sulphuric acid 10%, the mixture was filtered and the methanol removed. The crude product was dissolved in benzene, washed with water and dried. The benzene was removed, and the oil was distilled under reduced pressure.

B.p. : 183–184°/1 mm. Yield : 100 g (81%).
n_D^{22} : 1.5816.
$C_{15}H_{15}NO_3$(257.28) *Calcd.* : C 70.02 ; H 5.88 ; N 5.45 ;
Found : C 70.08 ; H 6.03 ; N 5.42.

p-*piperidylmethyl*-o-*nitro-ethylbenzene.* Into a solution of *p*-chlorosulphonyl-*o*-nitroethylbenzene in 400 ml benzene, 93 g piperidine were added. The mixture was refluxed 2 hours. After cooling,

Table 2

Conditions of measurements

No	*p*-substituent in *o*-nitro-ethylbenzene	Compound Mole/1	CH_3ONa Mole/1	Temp. °C
1	$-H$	0.430	0.860	34.3 38.9 43.5 47.8
2	$-Cl$	0.425	0.840	29.7 34.3 38.9
3	$-Br$	0.425	0.840	29.7 34.3 38.9
4	$-I$	0.425	0.840	29.7 34.3 38.9
5	$-CH_2OC_6H_5$	0.430	0.860	34.5 38.8 43.5
6	$-CH_2OC_2H_5$	0.425	0.850	38.9 43.5
7	$-CH_2\overbrace{\underbrace{N\quad(CH_2)_5}}$	0.430	0.860	43.5 47.9
8	$-SO_2N(CH_3)_2$	0.210	0.420	20.0 25.0
9	$-SO_2C_6H_5$	0.210	0.420	15.0 20.0

the solution was washed with water and dried over calcium chloride. The solvent was removed and the product was distilled under reduced pressure.

B.p.: 162–163°/2.3 mm. Yield: 92 g (74%).

n_D^{18}: 1.5433.

$C_{14}H_{20}N_2O_2$(248.32) *Calcd.*: C 67.71; H 8.12; N 11.28;

Found: C 67.88; H 8.16; N 11.22.

KINETIC DETERMINATIONS

The kinetical measurements were effected according to the kinetic method described in a previous paper.[1]

The values from table 3 were calculated using the equations and methods given in the previous paper.[1]

Table 3

Results of kinetic measurements

No	*p*-substituent	Temp. °C	*k*	Δ*k*	Δ*k* %	ΔH^{2+} kcal/m	ΔS^{2+} e.u.
1	–H	34.3	1.12×10^{-5}	0.0055	0.49	18.6	–20.1
		38.9	1.86	0.018	0.97		
		43.5	2.80	0.006	0.21		
		47.85	4.48	0.014	0.31		
2	–Cl	29.7	1.05×10^{-4}	0.017	1.62	17.0	–20.1
		34.3	1.56	0.007	0.45		
		38.9	2.37	0.022	0.94		
3	–Br	29.7	1.32×10^{-4}	0.024	1.82	16.7	–20.3
		34.3	1.94	0.032	1.65		
		38.9	2.96	0.036	1.21		
4	–I	29.7	1.56×10^{-4}	0.018	1.18	16.4	–20.2
		34.3	2.26	0.022	0.93		
		38.9	3.44	0.038	1.10		
5	$-CH_2OC_6H_5$	34.5	2.59×10^{-5}	0.032	1.23	18.0	–20.4
		38.8	3.75	0.039	1.04		
		43.5	5.60	0.062	1.10		
6	$-CH_2OC_2H_5$	38.9	2.35×10^{-5}	0.026	1.10	18.2	–20.4
		43.5	3.66	0.070	1.90		
7	$-CH_2\overset{\frown}{\underset{\smile}{N\,(CH_2)_5}}$	43.5	2.32×10^{-5}	0.032	1.38	18.6	–20.3
		47,9	3.48	0.040	1.15		
8	$-SO_2N(CH_3)_2$	20.0	3.42×10^{-3}	0.029	0.86	14.6	–19.9
		25.0	5.32	0.089	1.67		
9	$-SO_2C_6H_5$	15.0	5.72×10^{-3}	0.09	1.57	13.9	–20.1
		20.0	8.77	0.11	1.26		

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 421–427 (1966)

STRUCTURE AND REACTIVITY IN THE SUBSTITUTED NITROBENZENE SERIES. IV

THE EFFECT OF *p*-SUBSTITUENTS ON THE DISSOCIATION AND POLAROGRAPHIC REDUCTION OF THE *o*-NITRO-ACETOPHENONE-OXIME

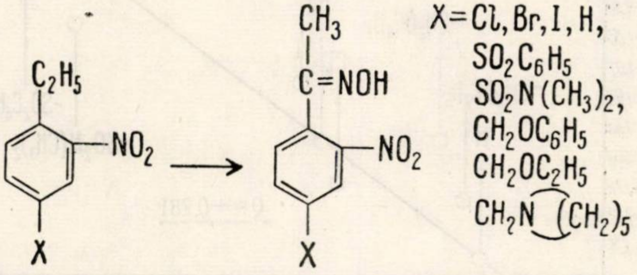
NICOLAE BODOR, LUDOVIC FEY and ALEXANDRU KÖVENDI

Chemical-Pharmaceutical Research Institute, Cluj

Received July 5, 1965

The acid dissociation constants and half-wave potentials from polarographic reduction of *p*-substituted *o*-nitro-acetophenone-oximes have been measured. The values obtained for both series fit the Hammett equation with a good accuracy. A comparative study of the effects of *p*-substituents used in the kinetic study of the isonitrosation, as well as in the present work have been investigated.

In the previous paper [1] it was shown, that in the reaction of *p*-substituted *o*-nitro-ethylbenzenes with methyl nitrite in alkaline solution, the corresponding oximes are formed:



We described the effect of *p*-substituents *X* on the isonitrosation rate.

It might be expected that similarly with the correlation obtained for the *p*-nitro-derivatives, [2] the properties of the *p*-substituted *o*-nitro-acetophenone-oximes should be in correlation with the isonitrosation rate of the corresponding ethylbenzenes.

---

[1] N. Bodor and A. Kövendi, *Rev. Roumaine Chim.*, Part III, **11**, **413** (1966).
[2] N. Bodor and L. Fey, *Rev. Roumaine Chim.*, Part II, **11**, **405** (1966).

By adapting the spectrophotometric method,[3-5] the acid dissociation constants of these oximes were determined. The data fit the Hammett equation with an excellent accuracy (fig. 1).

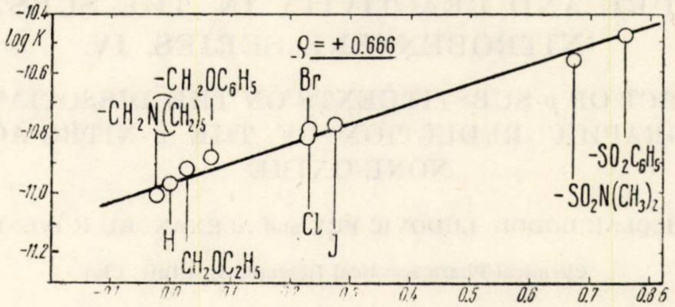


Fig. 1. — Hammett plot for dissociation of *p*-substituted *o*-nitro-acetophenone-oximes in water at 23°.

$r = 0.994$; $s = 0.0224$; $\rho = +0.666$.

The substituent constants tabulated by McDaniel and Brown[6] were used, excepting the constants for *p*-ethoxymethyl, — pyperidylmethyl, -dimethylaminosulphonyl, and -phenylsulphonyl groups, whose constants have been estimated in the previous paper.[1] Thus, the values of these substituent constants, determined on the basis of a kinetic study of the isonitrosation, are excellently corroborated by this correlation.

The validity of the Hammett equation for the polarographic half-wave potentials of these oximes has been also proved (fig. 2).

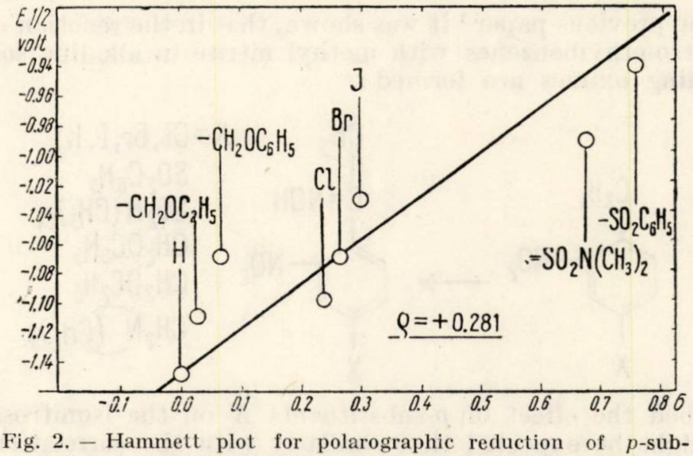


Fig. 2. — Hammett plot for polarographic reduction of *p*-substituted *o*-nitro-aceto-phenone-oxime in buffer 4.5 at 23°.

$r = 0.955$; $s = 0.017$; $\rho = +0.281$.

---

[3] A. Fischer, D. A. R. Rapper and J. Vaughan, *J. Chem. Soc.*, **1964,** 4060.

[4] A. I. Biggs and R. A. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **1961,** 389.

[5] D. N. Purohit and N. C. Sogani, *J. Chem. Soc.*, **1964,** 2820.

[6] D. H. McDaniel and H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, **23,** 420 (1958).

The correlation obtained is satisfactory, as indicated by the correlation coefficient "r". This only satisfactory correlation can be explained according to the literature data [7] (Zuman's theory) : the "transition coefficient" (α) in the expression of the half-wave potential did not remain constant for various substituents of the studied series. (The relative great differences between the half-wave potentials of the halogen derivatives were reported by other research workers too, [8] while the corresponding Hammett substituent constants are essentially similar).

For the cantitative evaluation of the probable correlation between the substituent effects on the isonitrosation of the p-substituted o-nitroethylbenzenes, and on the dissociation and polarographic reduction of the corresponding oximes, the plot of the acid dissociation constants against the corresponding isonitrosation rate-constants (fig. 3) and against the half-wave potentials (fig. 4) have been examined by the graphical method.

A good correlation was obtained in both cases. The slope "p", calculated according to Jaffé's method [9] ("p"-replacing the ρ), can be interpreted as a measure of the relative susceptibilities to the influences of the substituents. Thus, the isonitrosation is approximately 6.5 times more susceptible than the dissociation of the corresponding oximes, which is 2.5 time more liable than their polarographic reduction.

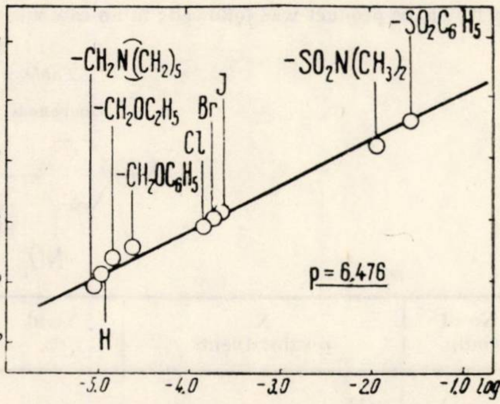


Fig. 3. — Correlation of log k_d (dissociation) of p-substituted o-nitro-acetophenone-oximes with log k_i (isonitrosation) of the corresponding nitro-ethylbenzenes.

$r = 0.982$; $s = 0.042$; $p = 6.476$.

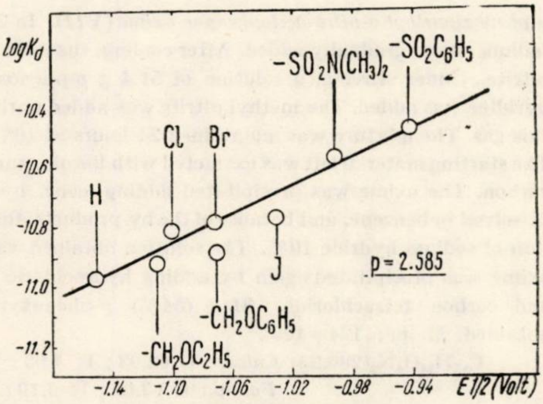


Fig. 4. — Correlation of log k_d with the polarographic half-wave potentials $E^1/_2$ of the p-substituted o-nitroacetophenone-oximes.

$r = 0.965$; $s = 0.0398$; $p = 2.583$.

---

[7] P. Zuman, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **25**, 3225 (1960).

[8] J. Proszt, K. Györbiró and V. Cielszky, "Polarográfia". Akadémia Kiadó, Budapest, 1964, p. 348.

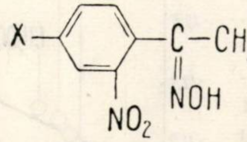
[9] H. H. Jaffé, *Chem. Rev.*, **53**, 191 (1953).

EXPERIMENTAL

Compounds used. The *p*-substituted *o*-nitro-acetophenone-oximes resulted from the isonitrosation of the corresponding *o*-nitro-ethyl-benzenes were used, prepared according to previously described methods[10], except for some oximes, which were not given in the literature, but prepared in a similar manner. The majority of the compounds were prepared only once and a high purity of the product was followed; in no case were the optimum reaction conditions sought for

Table 1

Compounds used



No of comp.	X *p*-substituent	Yield %	Solvent cryst.	m.p. °C
I	$-H$			
II	$-Cl$	80	ethanol	155–156
III	$-Br$	74	acetic acid 50 %	147–148
IV	$-I$	72	ethanol	164–165
V	$-SO_2N(CH_3)_2$	60	ethanol 50 %	145–146
VI	$-SO_2C_6H_5$	63	ethanol	159–160

p-*phenoxymethyl-*o*-nitro-acetophenone-oxime* (*VII*). In 200 ml of absolute methanol, 9.2g metallic sodium were gradually added. After cooling, the methoxide solution was saturated with methyl nitrite. Under stirring, a solution of 51.4 g *p*-phenoxymethyl-*o*-nitro-ethylbenzene in 200 ml pyridine was added. The methyl nitrite was added until the reaction mixture was saturated with this gas. The mixture was maintained 24 hours at 40°. After cooling, 400 ml water were added. The starting material left was extracted with ligroin, and the solution was decolorated with active carbon. The oxime was precipitated adding conc. hydrochloric acid. The crude product was dissolved in benzene, and because of the by-products, the oxime formed was extracted with a solution of sodium hydride 10%. The solution obtained was decolorated with active carbon and the oxime was precipitated again by adding hydrochloric acid. After crystallization from benzene and carbon tetrachloride, 31 g (54%) *p*-phenoxymethyl-*o*-nitro-acetophenone-oxime were obtained. M. p.: 124–125°.

$C_{15}H_{14}O_4N_2$(286.28) *Calcd.*: C 62.93; H 4.93; N 9.79;
Found: C 63.01; H 5.10; N 9.66.

p-*ethoxymethyl-*o*-nitro-acetophenone-oxime* (*VIII*). This oxime was synthesized according to the method given for the preparation of (VII). The crude product was recrystallized from ethanol 50% and from benzene. M. p.: 103–104°. Yield: 50%.

$C_{11}H_{14}O_4N_2$ (238.24) *Calcd.*: C 55.45; H 5.92; N 11.76;
Found: C 55.61; H 6.02; N 11.70.

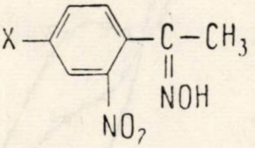
---

[10] A. Kövendi and M. Kircz, *Chem. Ber.*, **97**, 1896 (1964).

p-*pyperidylmethyl*-o-*nitro-acetophenone-oxime* (*IX*). The synthesis was carried out according to the method described for the preparation of VII. The product was crystallized from ethanol 50% and ethanol 80%. M. p. :127–129°. Yield : 48%

$C_{14}H_{19}O_3N_3$ (277.31) *Calcd.* : C 60.63 ; H 6.91 ; N 15.15 ;
Found : C 60.60 ; H 7.06 ; N 15.13.

Acid dissociation constants and half-wave potentials from polarographic reduction of the oximes :



The dissociation constants and half-wave potentials were determined according to the methods described in an earlier paper.[2]

RESULTS

The values from table 2 were calculated using the equations and methods given in a previous paper [2].

Table 2

Acid dissociation constants and polarographic half-wave potentials of *p*-substituted *o*-nitro-acetophenone-oximes at 23°

No of comp.	X *p*-substituent	pH_t	$k_d\ 10^{-11}$	pK	$E_{1/2}$ V
I[2]	$-H$	10.73	1.07	10.97	−1.15
		10.79	1.07		
II	$-Cl$	10.73	1.53	10.81	−1.10
III	$-Br$	10.73	1.61	10.79	−1.07
IV	$-I$	10.73	1.68	10.77	−1.03
V	$-SO_2N(CH_3)_2$	10.73	2.76	10.56	−0.99
VI	$-SO_2C_6H_5$	10.20	3.36		
		10.73	3.38	10.47	−0.94
VII	$-CH_2OC_6H_5$	10.79	1.30	10.89	−1.07
VIII	$-CH_2OC_2H_5$	10.79	1.19	10.92	−1.11
IX	$-CH_2\overbrace{\underbrace{N\quad(CH_2)_5}}$	10.79	0.79	11.10	−1.12

The following figures represent the absorption curves in various solutions of the oximes examined.

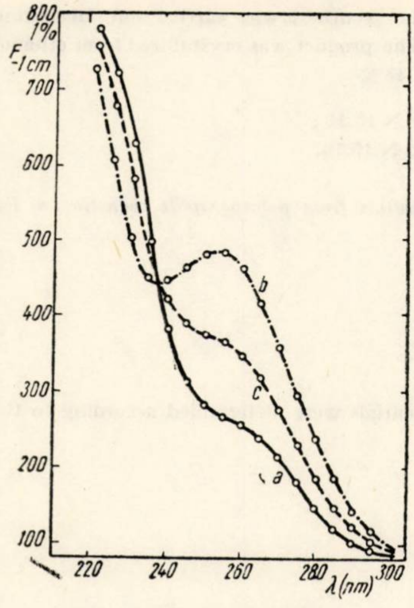


Fig. 5. — UV spectra of II :
(*a*) — in water ; (*b*) — in NaOH 0.1N ;
(*c*) — in buffer 10.73.

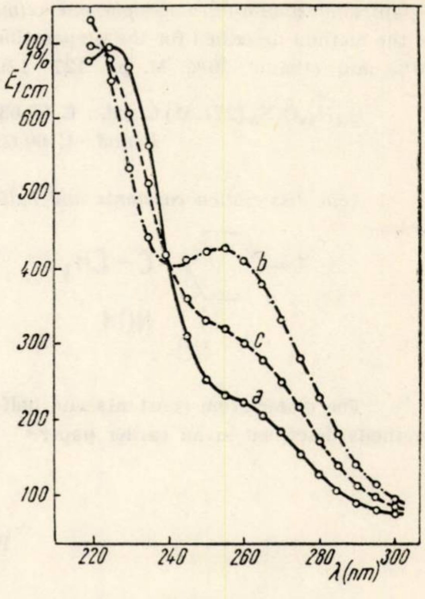


Fig. 6. — UV spectra of III :
(*a*) — in water ; (*b*) — in NaOH 0.1 N ;
(*c*) — in buffer 10.73.

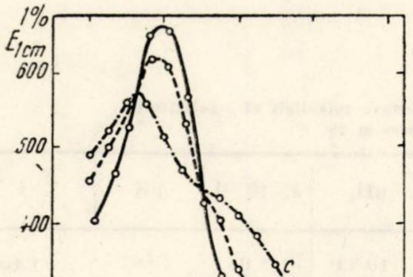


Fig. 7. — UV spectra of IV :
(*a*) — in water ; (*b*) — in NaOH 0.1 N ;
(*c*) — in buffer 10.73.

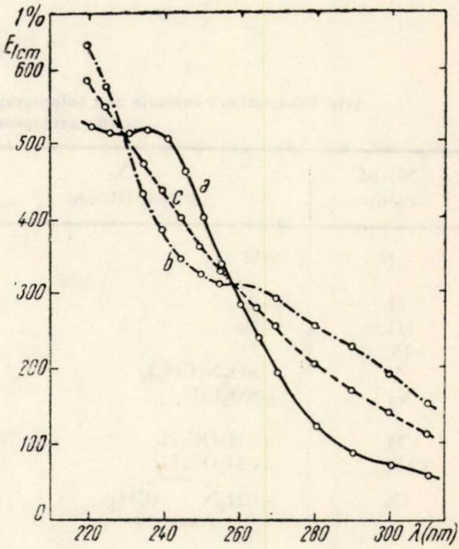


Fig. 8. — UV spectra of V :
(*a*) — in water ; (*b*) — in NaOH 0.1 N ;
(*c*) — in buffer 10.73.

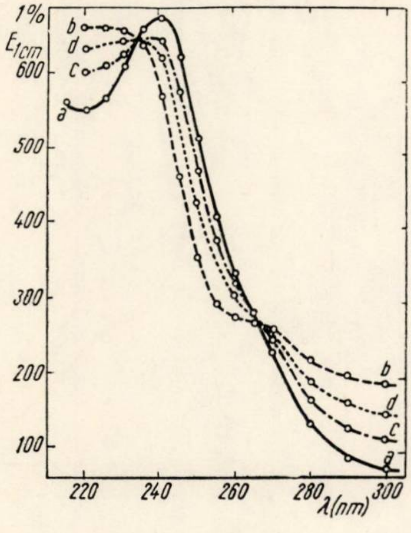
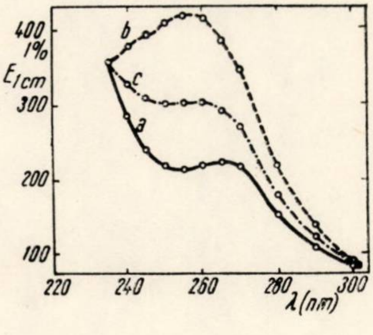


Fig. 9. — UV spectra of VI :
(*a*) — in water ; (*b*) — in NaOH 0.1N ;
(*c*) — in buffer 10.20 ; (*d*) — buffer 10.73.

Fig. 10. — UV spectra of VII :
(*a*) — in water ; (*b*) — in NaOH 0.1N ;
(*c*) — in buffer 10.79.



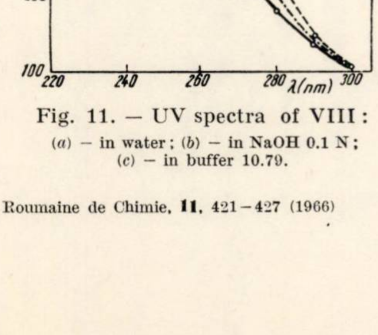


Fig. 11. — UV spectra of VIII :
(*a*) — in water ; (*b*) — in NaOH 0.1 N ;
(*c*) — in buffer 10.79.

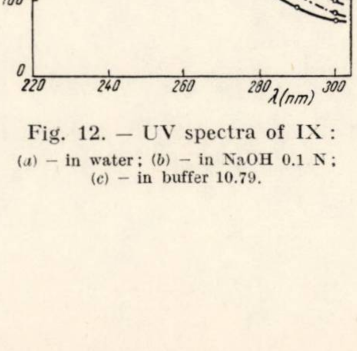


Fig. 12. — UV spectra of IX :
(*a*) — in water ; (*b*) — in NaOH 0.1 N ;
(*c*) — in buffer 10.79.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 429–440 (1966)

THE SYNTHESIS OF SOME 2-ANILINO-5-CHLOROMETHYL- AND 2-ANILINO-5-FORMYL-1,3,4-THIODIAZOLES. VI*)

IOAN SIMITI and LIDIA PROINOV

Medico-Pharmaceutical Institute, Department of Pharmacy, Laboratory of Organic Chemistry, Cluj

Received July 16, 1965

Chloroacetyl chloride and 4-aryl-thiosemicarbazides (where aryl is phenyl, *p*-tolyl and *p*-bromophenyl), yield 2-anilino-5-chloromethyl-1,3,4-thiodiazoles. The mobility of the chlorine atoms was illustrated by their substitution with iodine and by reduction. The chloromethyl derivatives were converted by Kröhnke's method into 2-anilino-5-formyl-1, 3,4-thiodiazoles. The reductive dehalogenation as well as the conversion into the iodo- and formyl-derivatives were also performed starting from the 2-(N-acetylanilino)-5-chloromethyl-1,3,4-thiodiazoles, obtained by acetylation of the anilino-derivatives.

In a search for substances with potential biological activity, we reported in previous papers[1, 2] the preparation of some 4-chloromethylthiazoles which were converted into 4-formyl-thiazoles using the Sommelet reaction. Inasmuch as the thiodiazolic ring is also of interest from the chemotherapeutical point of view, our investigations were extended to derivatives of this class, and in the present work the synthesis of 5-chloromethyl- and 5-formyl-1,3,4-thiodiazoles is described.

1,3,4-Thiodiazoles are obtained by condensation of 4-substituted thiosemicarbazides, I, with carbonyl chlorides.[3, 4] Chloroacetyl chloride, II, yields in this reaction 1,3,4-thiodiazoles bearing the chloromethyl group in position 5. As expected, 4-phenyl and 4-*p*-tolylthiosemicarbazide (a, b, and c, respectively) react more readily than the 4-*p*-bromophenyl-thiosemicarbazide, the bromine atom decreasing the nucleophilicity of the latter compound.

---

*) Paper presented at the Republican Scientific Session on Chemistry Jassy, May, 1964. Part V.

[1] A. SILBERG, I. SIMITI and H. MANTSCH, *Chem. Ber.*, **94**, 2887 (1961).

[2] I. SIMITI, M. FARKAS and S. SILBERG, *Chem. Ber.*, **95**, 2672 (1962).

[3] G. PULWERMACHER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **27**, 613 (1894).

[4] M. FREUND and C. MEINECKE, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **29**, 2514 (1896).

On treating with potassium iodide in ethanol the 2-anilino-5-chloromethyl-1,3,4-thiodiazoles, III, the corresponding 2-anilino-5-iodomethyl-1,3,4-thiodiazoles, VIII were obtained. By reduction with zinc in concentrated acetic acid, III were converted into the 2-anilino-5-methyl-1,3,4-thiodiazoles, IV; their identity was demonstrated by independent synthesis, by condensing I with acetyl chloride V.

The chloromethyl-derivatives III were treated with acetic anhydride and the 2-(N-acetyl-anilino)-5-chloromethyl-1,3,4-thiodiazoles, VI, thus obtained, underwent the same reactions of iodination and reduction described above. The 2-(N-acetyl-anilino)-5-methyl-1,3,4-thiodiazoles, VII, prepared by the reduction of VI were identical with those obtained by treating IV with acetic anhydride. Both VI and VII were hydrolyzed with hydrochloric acid yielding the basic compounds III and IV, respectively. All the acetyl-derivatives showed melting points lower than those of the corresponding basic compounds.

Although the described behaviour of III and of their acetyl-derivatives, VI, pointed out the mobility of the chlorine atom in the chloromethyl groups, the attempts to convert the latter into formyl groups *via* the Sommelet reaction, either directly, or by isolating the intermediate hexamethylenetetramine salts, were unsuccessful. The same behaviour was observed in the case of 2-anilino-4-chloromethyl-thiazoles [2] and of 2-chloromethyl-benzimidazole,[5] but not when 2-phenyl-4-chloromethyl- or 2-(N-acetyl-anilino)-4-chloromethyl thiazoles were starting matter. These facts point out the influence of both heterocyclic and exocyclic nitrogen on the course of the Sommelet reaction in this field and will be widely discussed in another paper.

2-Anilino-5-formyl-1,3,4-thiodiazoles, XV and 2-(N-acetyl-anilino)-5-formyl-1,3,4-thiodiazoles, XVI could be prepared by Kröhnke's method, [6] starting from III and the acetyl-derivatives VI.

These compounds were converted into the pyridinium salts X and XI, which, treated with *p*-nitroso-dimethyl-aniline, XII, yielded the nitrones XIII and XIV. The pyridine salts X were also obtained by the action of iodine and pyridine on IV, but the yields were unsatisfactory. By using greater amounts of pyridine, the nitrones XIII and XIV were prepared in one step from III and VI respectively.

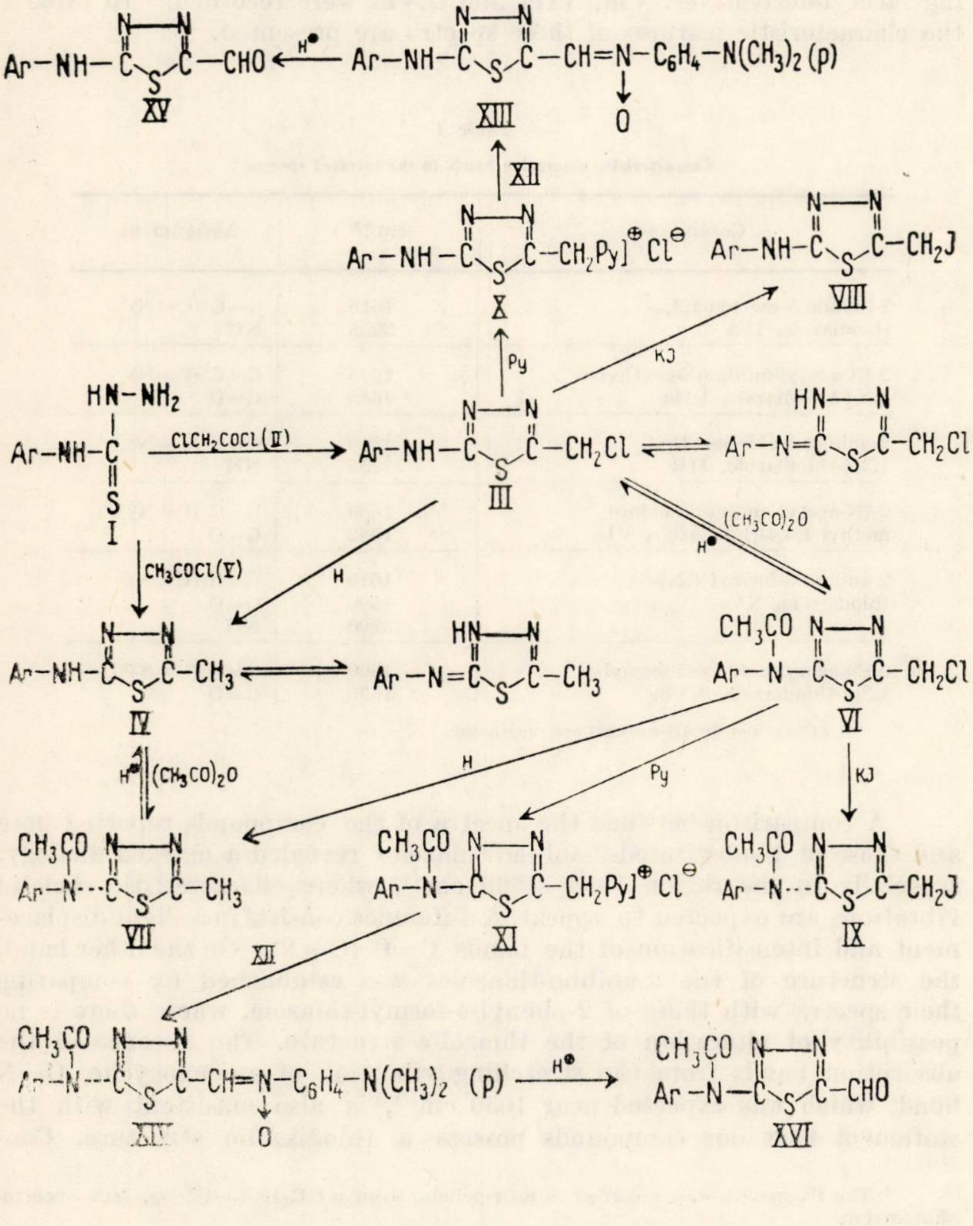
Acid catalyzed hydrolysis of XIII and XIV resulted in the aldehydes XV; under mild conditions, XVI was obtained directly from XIV. The same compounds were prepared by acetylation with acetic anhydride of XV.

The aldehydes XV and XVI were characterized by preparing their 2,4-dinitro-phenyl-hydrazones, semicarbazones, thiosemicarbazones and Schiff bases with aniline.

---

[5] E. S. Lane, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 3313; *Chem. Zentr.*, **1958** 3880.

[6] F. Kröhnke and E. Borner, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **69**, 2006 (1936).


XV
XIII
XII
X
VIII
Py
KJ
ClCH$_2$COCl(II)
I
III
CH$_3$COCl(V)
H
(CH$_3$CO)$_2$O
H$^⊕$
IV
VI
H
Py
KJ
VII
XI
IX
XII
XIV
XVI

In order to establish whether our compounds exist as 2-anilino-1,3,4-thiodiazole A or in the tautomeric form, 2-phenyl-imino-2,3-dihydro-1,3,4-thiodiazole, B, the infrared spectra of IIIa, IVa, XVa and of the corresponding acetyl-derivatives, VIa, VIIa and XVIa were recorded.[7] In table 1 the characteristic features of these spectra are presented.

Table 1

Characteristic absorption bands in the infrared spectra

Compound	cm^{-1}	Assignment
2-anilino-5-methyl-1,3,4-thiodiazole, IVa	1615 3255	C=C (C=N) NH
2-(N-acetyl-anilino)-5-methyl-1,3,4-thiodiazole, VIIa	1605 1685	C=C (C=N) C=O
2-anilino-5-chloromethyl-1,3,4-thiodiazole, IIIa	1610 3255	C=C (C=N) NH
2-(N-acetyl-anilino)-5-chloromethyl-1,3,4-thiodiazole, VIa	1600 1682	C=C (C=N) C=O
2-anilino-5-formyl-1,3,4-thiodiazole, XVa	1610 1690 3200	C=C (C=N) C=O NH
2-(N-acetyl-anilino)-5-formyl-1,3,4-thiodiazole, XVIa	1600 1690	C=C (C=N)[a] C=O

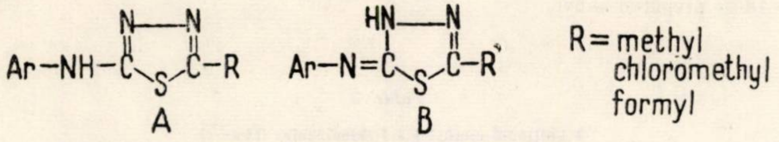
a) Amide- and formyl-carboxyl are superposed

A comparison between the spectra of the compounds reported here and those of 4-substituted-2-anilino-thiazoles revealed a marked analogy, especially in the region 1350—1600 cm^{-1}, where characteristic skeletal vibrations are expected to appear. A difference consists in a slight displacement and intensification of the bands C=C (C=N). On the other hand, the structure of the 2-anilino-thiazoles was established by comparing their spectra with those of 2-phenyl-4-formyl-thiazole, where there is no possibility of alteration of the thiazolic structure. The absence of the absorption bands from the stretching vibration of an exocyclic C=N bond, which was expected near 1630 cm^{-1},[8] is also consistent with the statement that our compounds possess a thiodiazolic structure. Consequently, in VIa, VIIa and XVIa the acetyl-groups are located at the exocyclic nitrogen.

---

[7] The IR-spectra were recorded on KBr-pellets, using a UR-10, Carl Zeiss, Jena, spectrophotometer.

[8] L. J. Bellamy, "Infrakrasnye spektrje molekul", I. I. L., Moscow, 1957, p. 314.



EXPERIMENTAL [9]

2-Anilino-5-chloromethyl-1,3,4-thiodiazole (*IIIa*). a) Ia, 5g was introduced in a well-cooled (ice and salt) jar and treated dropwise under continuous stirring with 5 ml of chloroacetyl-chloride (II).

The mixture was then kept for 15—20 minutes on a steam bath heated at 70—80°. After cooling, a sodium bicarbonate solution was added, and the reaction mixture allowed to solidify, then filtered, washed with water and recrystallized from benzene. White-yellowish, amorphous product.

b) A solution of 0.25 g of VIa in 2.5 ml ethanol was treated with 1 ml concentrated hydrochloric acid and boiled for 1.5 hours. After dilution with water it was neutralized with NH_4OH, filtered and recrystallized from ethanol. Mixed melting point with the product obtained following method *a* shows no depression.

Table 2

2-Anilino-5-chloromethyl-1,3,4-thiodiazoles (IIIa—c)

-5-chloromethyl-1,3,4-thio-diazole	m.p. °C (from benzene)	Formula M. W.	N %	
			calculated	found
IIIa	131—133°	$C_9H_8ClN_3S$ 225.7	18.61	18.35
IIIb	149—151°	$C_{10}H_{10}ClN_3S$ 239.7	17.52	17.29
IIIc	163—164°	$C_9H_7ClBrN_3S$ 304.6	13.79	13.53

2-Anilino-5-methyl-1,3,4-thiodiazole (*IVa*). a) A boiling solution of 0.5 g IIIa in 10 ml concentrated acetic acid was treated with 0.6 g zinc powder, kept on a boiling steam bath for 15—20 minutes, hot filtered and the filtrate diluted with water. The obtained precipitate was filtered and recrystallized from ethanol.

---

[9] Only the procedure for the preparation of the phenyl derivatives is given here in detail; where there is no other indication, the *p*-tolyl- and *p*-bromo-anilino-derivatives are synthesized in the same manner. All melting points are corrected : they were determined using a Boetius apparatus.

b) A solution of VII a, 0.25 g, in 2.5 ml ethanol was treated with 1 ml concentrated hydrochloric acid and boiled for 1.5 hours. The reaction mixture was then diluted with water, neutralized with NH_4OH, the precipitate filtered and recrystallized from ethanol. The product is identical with those prepared above.

Table 3

2-Anilino-5-methyl-1,3,4-thiodiazoles (IVa—c)

-5-methyl-1,3,4-thiodiazole	m.p.°C (from ethanol)	Formula M. W.	N %	
			calculated	found
IVa	193—194°	$C_9H_9N_3S$ 191.3	21.97	22.11
IVb	201—202°	$C_{10}H_{11}N_3S$ 205.3	20.46	20.47
IVc	233—235°	$C_9H_8BrN_3S$ 270.1	15.55	15.87

2-(N-acetyl-anilino)-5-chloromethyl-1,3,4-thiodiazole (VIa). IIIa, 0.5 g was refluxed for 5 minutes with acetic anhydride, the reaction mixture poured into water and, after 30 minutes, the precipitate was filtered. White irregular plates.

Table 4

2-(N-acetyl-anilino)-5-chloromethyl-1,3,4-thiodiazoles (VIa—c)

-5-chloromethyl-1,3,4-thiodiazole	m.p.°C (from ethanol)	Formula M. W.	N %	
			calculated	found
VIa	116—117°	$C_{11}H_{10}ClN_3OS$ 267.7	15.69	15.67
VIb	125—127°	$C_{12}H_{12}ClN_3OS$ 281.8	14.91	15.22
VIc	167°	$C_{11}H_9BrClN_3OS$ 346.6	12.12	12.36

2-(N-acetyl-anilino)-5-methyl-1,3,4-thiodiazole (VIIa). a) IVa, 0.5 g was refluxed 5 minutes with 3 ml of acetic anhydride, the reaction mixture poured into water and after 30 minutes the precipitate was isolated and recrystallized from ethanol. White needles.

b) A boiling solution of 0.5 g VIa in 8 ml concentrated acetic acid was treated with 0.6 g zinc powder and then kept for 15 minutes on a boiling steam bath. After filtration and precipitation with water a white product is obtained and recrystallized from ethanol. This product gives no depression of the m. p. on admixture of VII, prepared as described above.

Table 5

2-(N-acetyl-anilino)-5-methyl-1,3,4-thiodiazoles (VIIa—c)

-5-methyl-1,3,4-thiodiazole	m.p.°C (from ethanol)	Formula M. W.	N %	
			calculated	found
VIIa	148–149°	$C_{11}H_{11}N_3OS$ 233.3	18.01	17.65
VIIb	116–118°	$C_{12}H_{13}N_3OS$ 247.3	16.99	17.16
VIIc	181–182°	$C_{11}H_{10}BrN_3OS$ 312.2	13.45	13.10

2-Anilino-5-iodomethyl-1,3,4-thiodiazole (*VIIIa*). A solution of 1.5 g IIIa in 25 ml hot ethanol was treated with 1.07 g potassium iodide dissolved in the strictly necessary amount of water. The mixture was refluxed 30 minutes, hot filtered, and the filtrate separated on cooling yellow irregular plates which recrystallized from ethanol.

Table 6

2-Anilino-5-iodomethyl-1,3,4-thiodiazoles (VIIIa and VIIIc)

-5-iodomethyl-1,3,4-thiodiazole	m. p.°C (from ethanol)	Formula M. W.	N %	
			calculated	found
VIIIa	134–136°	$C_9H_8IN_3S$ 317.2	13.24	13.59
VIIIc	160°	$C_9H_7BrIN_3S$ 396.1	10.60	10.59

Pure 2-(*p*-toluidino)-5-iodomethyl-1,3,4-thiodiazole was not obtained neither in this way nor by hydrolysis of the corresponding N-acetyl-derivative, IXb.

2-(N-acetyl-anilino)-5-iodomethyl-1,3,4-thiodiazole (*IXa*). A solution of 0.5 g VIa in 5 ml ethanol was treated with 0.5 g KI dissolved in 3 ml of water, refluxed on a steam-bath for 30 minutes and hot filtered. After cooling, the yellow product separated from the filtrate was isolated and recrystallized from ethanol. Yellow plates.

Table 7

2-(N-acetyl-anilino)-5-iodomethyl-1,3,4-thiodiazoles (IXa—c)

-5-iodomethyl-1,3,4-thiodiazole	m.p.°C (from ethanol)	Formula M. W.	N %	
			calculated	found
IXa	126–128°	$C_{11}H_{10}IN_3OS$ 359.2	11.69	11.35
IXb	135–136°	$C_{12}H_{12}IN_3OS$ 373.2	11.25	11.64
IXc	168–169°	$C_{11}H_9BrIN_3OS$ 438.1	9.60	9.99

2-Anilino-5-pyridinomethyl-1,3,4-thiodiazole chloride (*Xa*). A solution of 2.25 g IIIa in 15 ml absolute ethanol was treated with 1.2 ml pyridine and boiled for 1.5 hours, then hot filtered. The product separated on cooling was recrystallized from absolute ethanol. Microcrystals.

Table 8

2-Anilino-5-pyridinomethyl-1,3,4-thiodiazole chlorides (Xa—c)

-5-pyridinomethyl-1,3,4-thiodiazole chloride	m. p. °C (from abs. ethanol)	Formula M.W.	N%	
			calculated	found
Xa	210—211°	$C_{14}H_{13}ClN_4S$ 304.8	18.38	18.39
Xb	206°	$C_{15}H_{15}ClN_4S$ 318.8	17.57	17.74
Xc	225—226°	$C_{14}H_{12}BrClN_4S$ 383.7	14.60	14.84

2-(N-acetyl-anilino)-5-pyridinomethyl-1,3,4-thiodiazole chloride (*XIa*). A solution of 1.5 g VIa in 3 ml absolute ethanol was treated with 1ml pyridine and refluxed on a steam-bath for 1.5 hours, then hot filtered. A white-yellowish product separated on cooling; if this did not occur, the product was precipitated with ether. After recrystallization from absolute ethanol, microcrystals.

Table 9

2-(N-acetyl-anilino)-5-pyridinomethyl-1,3,4-thiodiazole chlorides (XIa—c)

-5-pyridinomethyl-1,3,4-thiodiazole chloride	m. p. °C from abs. ethanol)	Formula M. W.	N%	
			calculated	found
XIa	125°	$C_{16}H_{15}ClN_4OS$ 346.8	16.15	16.67
XIb	130—131°	$C_{17}H_{17}ClN_4OS$ 360.9	15.52	15.88
XIc	165—167°	$C_{16}H_{14}BrClN_4OS$ 425.7	13.16	13.41

2-Anilino-5-[N-(p-dimethyl-anilino)-N-oxo-imino-methylene]-1,3,4-thiodiazole (*XIIIa*). a) A solution of 2.25 g Xa in 25 ml absolute ethanol was treated with 1.1 g of *p*-nitroso-dimethyl-aniline and 2.25 ml of pyridine and refluxed for an hour. The product separated on cooling was filtered and recrystallized from ethanol. Gold-yellow plates.

b) IIIa, 2.2 g, was treated with 10 ml absolute ethanol and 1 ml of pyridine then refluxed for 1.5 hours on a steam-bath. Then XII, 1.5 g, 2 ml pyridine and absolute ethanol, 20 ml were added and the mixture was boiled for another 30 minutes. During this interval, 2 ml of pyridine were stepwise added. On cooling, the nitrone separated and after recrystallization from ethanol no depression is observed on admixture of XIIIa prepared as described above.

Table 10

2-Anilino-5-[N-(*p*-dimethyl-anilino)-N-oxo-imino-methylene]-1,3,4-thiodiazoles (XIIIa—c)

-5-[N-(*p*-dimethyl-anilino)-N-oxo-imino-methylene]-1,3,4-thiodiazole	m.p. °C (from ethanol)	Formula M. W.	N %	
			calculated	found
XIIIa	255—256°	$C_{17}H_{17}N_5OS$ 339.4	20.63	20.83
XIIIb	259—261°	$C_{18}H_{19}N_5OS$ 353.4	19.81	19.47
XIIIc	282—283°	$C_{17}H_{16}BrN_5OS$ 418.3	16.74	16.36

2-(N-acetyl-anilino)-5-[N-(p-dimethyl-anilino)-N-oxo-imino-methylene]-1,3,4-thiodiazole (*XIVa*). XIa, 4.1 g, dissolved in 10 ml absolute ethanol and 4.1 ml pyridine were treated with 1.9 g XII and boiled for an hour. White-yellow plates separated, which recrystallized from ethanol.

Table 11

2-(N-acetyl-anilino)-5-[N-(*p*-dimethyl-anilino)-N-oxo-imino-methylene]-1,3,4-thiodiazoles (XIVa—c)

-5-[N-(*p*-dimethyl-anilino)-N-oxo-imino-methylene]-1,3,4-thiodiazole	m.p. °C (from ethanol)	Formula M. W.	N %	
			calculated	found
XIVa	257—259°	$C_{19}H_{19}N_5O_2S$ 381.5	18.36	18.75
XIVb	251—253°	$C_{20}H_{21}N_5O_2S$ 395.5	17.72	17.80
XIVc	269—271°	$C_{19}H_{18}BrN_5O_2S$ 460.4	15.21	15.02

2-Anilino-5-formyl-1,3,4-thiodiazole (*XVa*). a) XIIIa, 0.9 g, were treated with a mixture of 20 ml 2n HCl and 2.25 ml concentrated HCl, by shaking for 30 minutes. After filtration, the solution was neutralized with a solution of sodium bicarbonate. The product which separated was recrystallized from water, yielding white needles.

The aldehydes XVb and XVc require no neutralization, precipitating directly on dilution with water.

b) XVIa, 0.2 g, dissolved in 2.5 ml ethanol was treated with 0.3 ml concentrated hydrochloric acid and boiled for an hour. After dilution with water and filtration, the aldehyde was precipitated by neutralization of the filtrate with a solution of sodium bicarbonate. Recrystallized from water. Identical with XVa prepared as above.

Table 12

2-Anilino-5-formyl-1,3,4-thiodiazoles (XVa—c)

-5-formyl-1,3,4-thiodiazole	m.p. °C solvent	Formula M. W.	N%	
			calculated	found
XVa	190–191° (from water)	$C_9H_7N_3OS$ 205.2	20.47	20.39
XVb	200–202° (from aqueous ethanol)	$C_{10}H_9N_3OS$ 219.3	19.16	19.54
XVc	236° (from aqueous ethanol)	$C_9H_6BrN_3OS$ 284.1	14.78	15.14

2-(N-acetyl-anilino)-5-formyl-1,3,4-thiodiazole (*XVIa*). a) XIVa, 2.4 g, was treated with 60 ml HCl 2n and shaken for 1.5 hours. After filtration, the solution was diluted with water and three portions each of 20 ml ether were extracted. The extract was evaporated to dryness yielding a crystalline product. Recrystallized from water.

The aldehyde XVIb can be separated from the acidic solution directly by dilution with water.

b) XVa, 0.5 g, was refluxed 3–5 minutes with acetic anhydride, the mixture poured into water, allowed to stand for 30 minutes, then extracted with ether; the extract was evaporated to dryness and the product recrystallized from water, giving no depression on admixture of XVIa, prepared as described above under a).

Table 13

2-(N-acetyl-anilino)-5-formyl-1,3,4-thiodiazoles (XVIa—c)

-5-formyl-1,3,4-thiodiazole	m.p. °C solvent	Formula M. W.	N%	
			calculated	found
XVIa	130–131°	$C_{11}H_9N_3O_2S$ 247.3	16.99	16.77
XVIb	187–188° (from aqueous ethanol)	$C_{12}H_{11}N_3O_2S$ 261.3	16.08	16.30
XVIc	181–183° (from aqueous ethanol)	$C_{11}H_8BrN_3O_2S$ 326.2	12.86	13.13

The aldehydes XV,a-c and XVI,a-c were condensed with 2,4-dinitrophenyl-hydrazine semicarbazide, thiosemicarbazide and aniline in the usual manner.

Table 14

Derivatives of 2-anilino-5-formyl-1,3,4-thiodiazoles (XV a—c)

Derivative	m. p. °C solvent	Formula M. W.	N %	
			calculated	found
2,4-dinitro-phenyl-hydrazone from XVa	over 350° from CH_3COOH	$C_{15}H_{11}N_7O_4S$ 385.4	25.46	25.35
XVb	325—327° from CH_3COOH	$C_{16}H_{13}N_7O_4S$ 399.4	24.54	24.77
XVc	over 350° from CH_3COOH	$C_{15}H_{10}BrN_7O_4S$ 464.3	21.11	21.51
Semicarbazone from XVa	over 350° from ethanol	$C_{10}H_{10}N_6OS$ 262.3	32.04	32.20
XVb	over 350° from ethanol	$C_{11}H_{12}N_6OS$ 276.3	30.49	30.63
XVc	over 350° from ethanol	$C_{10}H_9BrN_6OS$ 341.2	24.63	24.85
Thiosemicarbazone from XVa	241—242° from ethanol	$C_{10}H_{10}N_6S_2$ 278.4	30.19	29.83
XVb	235—237° from ethanol	$C_{11}H_{12}N_6S_2$ 292.4	28.74	28.39
XVc	249—251° from ethanol	$C_{10}H_9BrN_6S_2$ 357.3	23.52	23.14
Schiff-base with aniline from XVa	237—238° from ethanol	$C_{15}H_{12}N_4S$ 280.4	19.98	19.73
XVb	233—235° from ethanol	$C_{16}H_{14}N_4S$ 294.4	19.03	19.33
XVc	278—279° from ethanol	$C_{15}H_{11}BrN_4S$ 359.3	15.59	15.73

Table 15

Derivatives of 2-(N-acetyl-anilino)-5-formyl-1,3,4-thiodiazoles (XVI a—c)

Derivative	m.p. °C solvent	Formula M. W.	N %	
			calculated	found
2,4-dinitro-phenyl-hydrazone from XVIa	over 350° from CH_3COOH	$C_{17}H_{13}N_7O_5S$ 427.4	22.94	23.29
XVIb	over 350° from CH_3COOH	$C_{18}H_{15}N_7O_5S$ 441.4	22.21	22.58
XVIc	325—328° from CH_3COOH	$C_{17}H_{12}BrN_7O_5S$ 506.3	19.36	19.09

Table 15 *(continued)*

Derivative	m. p. °C solvent	Formula M. W.	N%	
			calculated	found
Semicarbazone from XVIa	246—247° from ethanol	$C_{12}H_{12}N_6O_2S$ 304.3	27.61	27.37
XVIb	237° from ethanol	$C_{13}H_{14}N_6O_2S$ 318.4	26.39	26.20
XVIc	228—230° from ethanol	$C_{12}H_{11}BrN_6O_2S$ 383.2	21.93	22.04
Thiosemicarbazone from XVIa	243—244° from ethanol	$C_{12}H_{12}N_6OS_2$ 320.4	26.23	26.30
XVIb	247—248° from ethanol	$C_{13}H_{14}N_6OS_2$ 334.4	25.13	25.53
XVIc	253—255° from ethanol	$C_{12}H_{11}BrN_6OS_2$ 399.3	21.05	20.98
Schiff-base with aniline from XVIa	159—160° from ethanol	$C_{17}H_{14}N_4OS$ 322.4	17.38	17.77
XVIb	182° from ethanol	$C_{18}H_{16}N_4OS$ 336.4	16.65	17.11
XVIc	202—204° from ethanol	$C_{17}H_{13}BrN_4OS$ 401.3	13.96	14.09

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 441 – 444 (1966)

LA PRÉPARATION DU MANGANÈSE-54 D'UNE GRANDE ACTIVITÉ SPÉCIFIQUE À PARTIR DU FER IRRADIÉ EN RÉACTEUR

PAVEL I. BEBEŞEL et CORNELIU N. ŢURCANU

L'Institut de Physique Atomique de l'Académie, Bucarest

Reçu le 3 juillet 1965

On présente une nouvelle méthode de préparation du manganèse-54 d'une grande activité spécifique et d'une grande pureté radiochimique de la cible en fer irradiée en réacteur. Cette méthode utilise pour la séparation du manganèse-54, sa transformation en hydroxyde de manganèse et sa concentration sur une colonne d'alumine. La méthode assure l'obtention des grandes activités spécifiques avec un rendement d'environ 90%.

En 1950, Tikvah et Lorene [1] signalent la présence du manganèse-54 dans les cibles en fer irradiées en réacteur et proposent la réaction nucléaire suivante : Fe^{54} (n, p) Mn^{54}.

Staflord et Sten [2] et puis D. I. Hughes [3] ont déterminé la section de cette réaction nucléaire, en trouvant les valeurs de 11 mb et respectivement 10 mb.

Au cours de l'irradiation du fer naturel dans un réacteur nucléaire, ont lieu les réaction suivantes : Fe^{54} (n, γ) Fe^{55} ; Fe^{58} (n, γ) Fe^{59} et Fe^{54} (n, p) Mn^{54}.

La séparation du manganèse-54, surtout à une irradiation prolongée du fer (quand les activités du fer-59 et du manganèse-54 sont comparables) est nécessaire soit pour l'obtention du manganèse -54 d'une grande activité spécifique soit pour l'obtention du fer-59 de grande pureté radiochimique (non contaminé du manganèse-54).

Les premiers ouvrages concernant la séparation du manganèse-54 du fer irradié en réacteur sont signalés depuis 1955. C. E. Mellish [4] a utilisé une résine échangeuse anionique. V. I. Levin et ses collaborateurs [5] ont isolé le manganèse-54, par l'extraction du fer avec tributylphosphate, la cible irradiée étant enrichie (94% fer-54). R. Smith[6] a isolé le manganèse-54 par la méthode d'évaporation préférentielle à 1200° dans des enceintes vidées, le rendement du manganèse-54 pur radiochimique étant 39%.

---

[1] A. Tikvah, *Nature*, **165**, 689 (1950).

[2] A. Staflord, *Nature*, **172**, 1103 (1953).

[3] D. I. Hughes, *Nature*, **173**, 396 (1954).

[4] C. E. Mellish, Atomic Energy Research Estab. (G. Brit.), Rapport, I/M 39, 4 (1955).

[5] V. I. Levin, I. V. Meschérova et V. K. Samrov, *Radiokhimiya*, **3**, 417 (1961).

Le but de nos travaux a été de réaliser une méthode simple pour la séparation du manganèse-54 d'une grande activité spécifique et d'une grande pureté radiochimique.

L'idée fondamentale a été de complexer le fer, de transformer le radiomanganèse en hydroxyde de manganèse et puis concentrer l'hydroxyde de manganèse sur une colonne d'alumine. Nous avons utilisé l'alumine pour la concentration de l'hydroxyde de manganèse en considérant les bons résultats d'une expérience antérieure[7] où les hydrosols de fer ont été retenus quantitativement.

Pour complexer le fer on a utilisé l'acide citrique, salicylique, sulfosalicylique, etc. mais les résultats n'ont pas été satisfaisants, parce que les constantes d'instabilité des complexes du Fe^{3+} et Mn^{2+} n'ont pas permis la transformation sélective du Mn^{2+} en hydroxyde de manganèse à une valeur du pH où la précipitation du Mn^{2+} soit quantitative.

Pour cette raison on a considéré qu'il était nécessaire de transformer le manganèse Mn^{2+} en Mn^{7+}.

La grande stabilité du complexe de fer avec l'acide phosphorique en milieu d'acide nitrique, a permis l'oxydation du Mn^{2+} jusqu'à Mn^{7+}, état où le radiomanganèse a été séparé en solution comme $KMnO_4^-$ de la grande macroquantité de fer précipitée comme phosphate ferrique à un $pH > 13$. Puis le manganèse-54 a été concentré sur une colonne d'alumine comme hydroxyde de manganèse.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La cible en fer métallique (5g) ayant une pureté de 93% a été irradiée dans un réacteur à un flux de 10^{13} n/cm² s, pendant 200 heures et puis elle a été dissoute en acide nitrique (1 :1) avec 0,1 mg Mn^{2+} comme entraîneur. Après la dissolution complète du fer et l'éloignement des oxydes d'azote, on ajoute peu à peu de l'acide phosphorique concentré ($d = 1{,}7$), jusqu'à la disparition complète de la coloration rouge de la solution de nitrate ferrique (la solution doit être incolore).

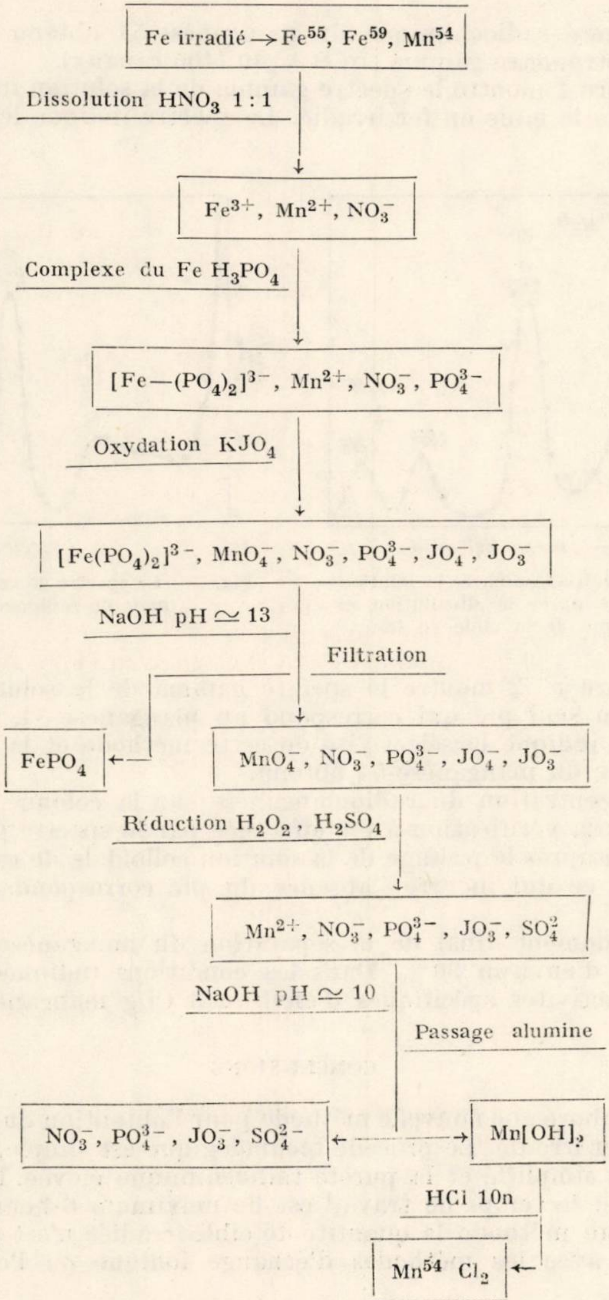
A la solution obtenue d'une telle manière on ajoute environ 0,5 gr kalium periodate et on chauffe ; après 10 minutes l'oxydation du Mn^{2+} jusqu'à Mn^{7+} est complète (la solution est violette). La solution est refroidie et neutralisée avec natrium hydroxyde jusqu'à un pH d'environ 13. Le précipité de phosphate ferrique qui se forme est filtré, lavé avec de l'eau et à la solution obtenue est ajusté d'abord H_2SO_4 jusqu'au pH d'environ 2 et puis on ajoute 2–3 ml H_2O_2 30%. Dans ces conditions le manganèse est réduit de l'état Mn^{7+} jusqu'à l'état de Mn^{2+}. Le pH de la solution est ajusté jusqu'au pH 10 quand la solution devient opalescente par la formation de l'hydroxyde de manganèse colloïdal. On passe cette solution sur une colonne d'alumine et après le lavage de la colonne avec l'eau distillée le radiomanganèse est élué avec HCl 10 N.

---

[6] R. Smith et R. Shuttleworth, *Internat. J. Appl. Radiation Isotopes*, **16**, 212 (1965).

[7] P. Bebeşel, *Studii şi Cercetări Chim., Bucarest*, **13**, 735 (1965).

Le procédé est présenté schématiquement comme suit :


Fe irradié → Fe^{55}, Fe^{59}, Mn^{54}
Dissolution HNO_3 1 : 1
Fe^{3+}, Mn^{2+}, NO_3^-
Complexe du Fe H_3PO_4
$[Fe-(PO_4)_2]^{3-}$, Mn^{2+}, NO_3^-, PO_4^{3-}
Oxydation KJO_4
$[Fe(PO_4)_2]^{3-}$, MnO_4^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, JO_4^-, JO_3^-
NaOH pH ≃ 13
Filtration
$FePO_4$
MnO_4^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, JO_4^-, JO_3^-
Réduction H_2O_2, H_2SO_4
Mn^{2+}, NO_3^-, PO_4^{3-}, JO_3^-, SO_4^{2-}
NaOH pH ≃ 10
Passage alumine
NO_3^-, PO_4^{3-}, JO_3^-, SO_4^{2-}
$Mn[OH]_2$
HCl 10n
$Mn^{54}Cl_2$

RÉSULTATS

La pureté radiochimique du manganèse-54 obtenu a été vérifiée avec un spectromètre gamma tip S.A. 40 (400 canaux).

La figure 1 montre le spectre gamma de la solution initiale, après la dissolution de la cible en fer irradié. Le spectre indique les pics du Mn^{54} et Fe^{59}.

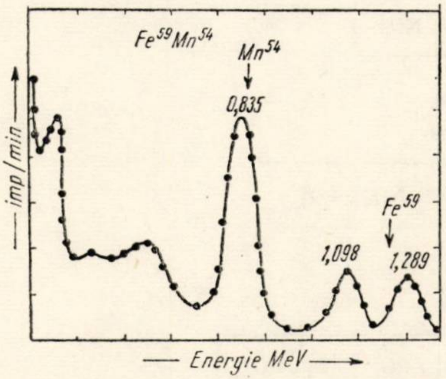


Fig. 1. — Le spectre gamma de la solution initiale obtenue après la dissolution en acide nitrique de la cible en fer.

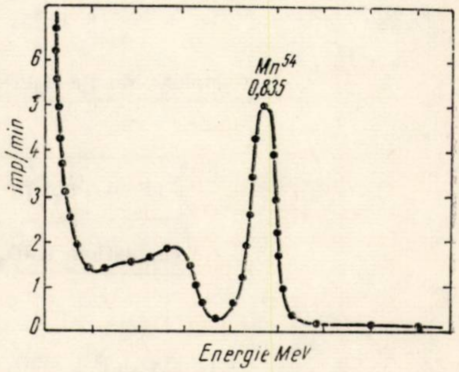


Fig. 2. — Le spectre gamma de la solution finale du radiomanganèse.

La figure n° 2 montre le spectre gamma de la solution finale. La présence d'un seul pic qui correspond au manganèse-54, à une énergie de 835 KeV, indique la sélectivité de cette méthode et la grande pureté radiochimique du manganèse-54 obtenu.

La concentration du radiomanganèse sur la colonne d'alumine est quantitative ; la vérification a été effectuée par le spectre gamma de l'effluent obtenu après le passage de la solution colloïdale de radiomanganèse sur alumine, ce qui montre l'absence du pic correspondant au manganèse-54.

Le rendement final de la séparation du manganèse-54 des cibles irradiées est d'environ 90%. Dans les conditions indiquées nous avons obtenu des activités spécifiques d'environ 5 Ci/g manganèse.

CONCLUSIONS

On a élaboré une nouvelle méthode pour l'obtention du manganèse-54 à partir du fer irradié. Le procédé technologique est simple, de même que l'appareillage simplifié et la pureté radiochimique élevée. Le procédé est économique et le temps de travail est de maximum 6 heures.

Par cette méthode la quantité de cible irradiée n'est pas limitée, en comparaison avec les méthodes d'échange ionique ou l'extraction par de solvents.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1963

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1983

REVUES PUBLIÉES AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE
DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE BIOCHIMIE

REVUE ROUMAINE DE BIOCHIMIE

PRINTED IN ROMANIA

53

1966 MAJ - 7

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

VOINEA MARINESCU et collab., **Catecolaminele. Biologie-Patologie** (Les catécholamines. Biologie-Pathologie), 1965, 473 p., 39 lei.

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală** (Traité de biochimie végétale), Ire partie, **Fitochimie**, Ier vol., 1964, 747 p. +4 planches, 41 lei; IIe vol., 1965, 2009 p., 1 pl., 56 lei; IIIe vol., 1966, 2784 p., 35 lei

KAZIMIERZ GUMIŃSKI, **Termodinamica proceselor ireversibile** (Thermodynamique des processus irréversibles), traduit du polonais, 1964, 133 p., 6,50 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (La physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. +4 pl., 35 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), 1964, 578 p., 35 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R. P. R.** (La chimie du bois de Roumanie), 1964, 239 p. +6 pl., 27 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei (épuisé).

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizate** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂŞCUŢIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice** (La chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. +3 pl., 13,90 lei.

C. D. NENIŢESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 3,65 lei (épuisé).

G. A. RĂDULESCU, **Proprietăţile ţiţeiurilor româneşti** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 1961, 357 p. +9 pl., 19,20 lei (épuisé).

I. REICHEL, **Tehnologia coloranţilor antrachinonici** (Technologie des colorants anthraquinoniques), 1961, 440 p. +3 pl., 21,50 lei (épuisé).

* * * **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Techologie des Zellstoffes (Jassy, 24,—27. September 1961)**, 1963, 627 p. +4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

43 426

Lei 12

F 1103

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 11
N° 4
Avril 1966

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim. 11, 445 — 548 (1966), Bucarest

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Collège de rédaction :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, M. IONESCU, CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, et Pr G. OSTROGOVICH.

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an.

Le prix d'un abonnement est de 144 lei.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

23, str. Dumbrava Roșie, Bucarest 9, Roumanie.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

REVUE ROUMAINE
DE
CHIMIE

Tome 11, N° 4 Avril 1966

Page

I. G. MURGULESCU, S. STERNBERG and LUCIA BEJAN, The halogen carbon electrode in fused electrolytes. IV. Electrochemical determination of chlorine-adsorption on carbon 447–456

I. G. MURGULESCU et LETIŢIA MARTA, La pression de vapeur et l'association moléculaire des vapeurs de chlorure et bromure de potassium fondus. 457–465

MARGARETA GIURGEA, LEONTINA POP, I. BALTOG and A. BELEA, Light-scattering in ethyl acrylate-methyl methacrylate copolymer solutions 467–471

RALUCA RIPAN, I. GĂNESCU und CS. VÁRHELYI, Beiträge zur Chemie des Hexathiocyanatochrom(III)-ions. I. Hexathiocyanatochromiate der Diacido-tetrammin-kobalt(III)-reihe 473–480

S. SOLACOLU, P. BALTĂ et C. HOFFMAN, L'électro-conductométrie du processus d'hydratation des structures vitreuses 481–488

C. I. LEPĂDATU, On the electronic spectra of praseo salts 489–495

CS. VÁRHELYI, L. SZOTYORI und I. EDLER, Di-nioxim-dinitro-kobaltiate. 497–502

E. ANGELESCU et GEORGETA POPESCU, L'étude de la viscosité de structure de quelques colloïdes électrolytiques d'association 503–508

E. ANGELESCU et MINODORA RADU, La cinétique de la gélification des mélanges de savon ayant différentes longueurs de chaîne 509–515

J. DICK, M. NEACŞU und A. LUPEA, N,N'-diamino-piperazinverbindungen, eine neue Reihe physiologisch wirksamer Stoffe. II 517–522

ELENA STANCIU-STOIAN, Research on the structure of polyester fibre by electron microscopy 523–527

MARIA IONESCU, MARGARETA RUSE und RODICA PETRI, Einwirkung von *p*-Nitrosodimethylanilin auf Brenztraubensäure und ihre Derivate. III. 529–532

S. MAGER et MARIA IONESCU, Réactions photochimiques dans la série des dérivés des *o*-nitro-benzylidène-acétals. XXII. L'isomérisation photochimique du tri-O-(*o*-nitro-benzylidène)-mioinositol 533–539

EM. ANGELESCU et Ş. MOLDOVEANU, Étude spectrophotométrique des catalyseurs organo-métalliques solubles dans les hydrocarbures. 541–547

Rev. Roumaine Chim. **11**, 445–548 (1966), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 447–456 (1966)

THE HALOGEN CARBON ELECTRODE IN FUSED ELECTROLYTES. IV

ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF CHLORINE-ADSORPTION ON CARBON *)

I. G. MURGULESCU, S. STERNBERG and LUCIA BEJAN

Institute of Physical Chemistry of the Academy of the
Socialist Republic of Romania, Bucharest

Received October 16, 1965

Cathode polarization has been applied for the measurement of the amount of chlorine on the chlorine-carbon electrode formed by the electrolysis of fused salts. Various kinds of carbon and electrolytes have been used. It has been shown that the applied method allows the determination of the adsorption isotherms and isobars. The degree of covering of the electrode surface has been computed and certain considerations on the mechanism of formation of the chlorine-carbon electrode in fused electrolytes, are presented.

The study of the electrochemical discharge of halogens in the electrolysis of fused salts has been the object of some recent papers. R. Piontelli and co-workers have found that the activation over-voltage in the chlorine-discharge on a carbon electrode in $PbCl_2$ is very small. [1]

The same conclusions were drawn by us with regard to fused AgCl, AgBr and AgI. [2–4] In order to obtain further knowledge on the formation mechanism of the halogen electrode the amount of chlorine existing on the carbon electrode, i.e. the "capacity" of the chlorine-carbon electrode (Q), has been measured. The capacity was determined by means of an "internal cathode polarization" of the chlorine-carbon electrode formed by anode polarization.

---

*) Presented at the 15th meeting of CITCE, London, September, 1964.

[1] R. Piontelli, O. Sternheim and F. Fumagalli, *Ricerca sci.*, **28**, 161 (1958).

[2] S. Sternberg and D. I. Marchian, *Z. phys. Chem.* (*Leipzig*), **218**, 250 (1961).

[3] I. G. Murgulescu, S. Sternberg, L. Medintsev and C. Musteţea, *Electrochim. Acta*, **8**, 65 (1963).

[4] I. G. Murgulescu, S. Sternberg and L. Medintsev, *Electrochim. Acta*, **8**, 219 (1964).

EXPERIMENTAL

The cell was similar to that used in our previous investigations (fig. 1). The cathode was a silver wire and the anode a carbon bar. Spectral carbon was used with an active surface of 0.6 sq.m/g and an activated carbon with an active surface of 10 sq.m/g *). The diameter of the electrodes was about 0.6 cm and the depth of immersion in the melt about 3 cm. The geometric area of the electrodes was measured accurately in each experiment.

After the preliminary electrolysis the cell was switched on the discharge current and the curves, current *versus* time, were recorded. In order to remove the chlorine evolved during the preliminary electrolysis, the experiments were carried out in a strong stream of argon gas. The argon was bubbled through the melt at a rate of 10 liters/hour and removed by means of a hydraulic seal.

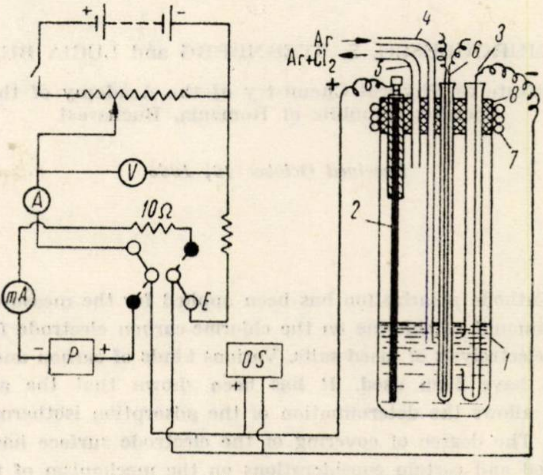


Fig. 1. — Electric scheme and cell

1, quartz cell; *2*, carbon anode; *3*, silver cathode; *4*, tube for the introduction of argon; *5*, tube for argon and chlorine removal; *6*, Pt—PtRh thermocouple; *7*, metal cooling tube; *8*, plug *P* — polarograph; *OS* — cathode oscillograph

The curves, current-time were recorded with an "Orion" polarograph of the OH—101 type, calibrated for discharge current measurements. The capacity of the cell formed by electrolysis was computed by graphic integration from the discharge curves, and the capacity was expressed in coulomb (Q) or in gram atoms of chlorine per sq.cm. of geometrical area (a). Since silver is always in excess the capacity thus calculated refers to the chlorine-carbon electrode.

In some cases the capacity was measured also by electrostatic cathode polarization according to the method suggested by Frumkin.[5] To this end, after the anode polarization was set and, with the help of a double switch for reversing the polarity, the cell was connected to the set-up for electrostatic polarization.

---

*) The active surface of the electrodes has been determined by the BET method by Mrs Prof. R. Burstein of the Institute of Electrochemistry of the U.S.S.R. Academy-Moscow, to whom we wish to express herein our thanks.

[5] A. N. Frumkin and A. I. Shlingin, *Acta physico-chim. U.S.S.R.*, **3**, 791 (1934); **5**, 819 (1936).

The curves electrode potential (φ) — quantity of electricity (Q) were thus determined. The variation of the electrode potential was measured with a cathode oscillograph with remanent trace of the S1 – 4 type.

φ represents the potential of the chlorine-carbon electrode with respect to silver which may be considered a as reference electrode as it has been shown in paper. [2–4,6]

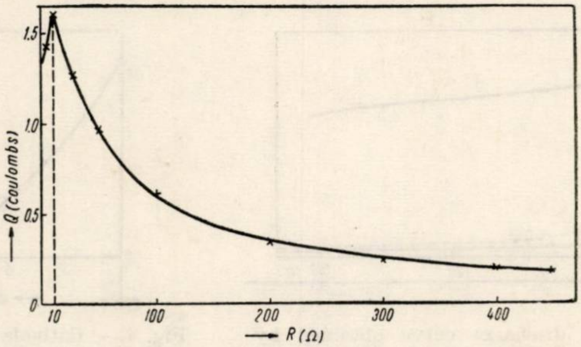


Fig. 2. — Variation of the capacity of chlorine-spectral carbon electrode as a function of the discharge resistance

In most experiments the electrolyte used was a AgCl+KCl mixture of eutectic composition $x_{AgCl} = 0.7$.

Figure 2 shows the variation of the capacity of the chlorine-spectral carbon electrode as a function of the discharge resistance. A maximum occurs at $R = 10\ \Omega$, the aspect of the curve being characteristic for galvanic cells with high self-discharge.

In previous papers [3,4] the self-discharge phenomenon was investigated by the method of potential-time curves in open circuit and it was shown that self-discharge was caused by the recombination of chlorine with metallic silver in the melt and to the diffusion and desorption of the anode chlorine. All the experiments with spectral carbon were carried out with the optimum resistance of 10 Ω. Similar preliminary experiments have shown that for semi-activated carbon the optimum resistance is 5 Ω.

In most of the authors' experiments polarization was effected at the reversible potential and the capacity as a function of temperature, was measured. Preliminary experiments have shown that at the reversible potential of the chlorine-carbon electrode the latter's capacity is practically independent of the current and of the duration of the preliminary polarization.

The potentials at which electrolysis was effected φ_{t_0} are plotted in the diagrams and can be compared with the reversible potential [7] which for pure silver chloride is:

$$\varphi_0 = 0.891 - 0.278 \times 10^{-3}\ (T - 773)$$

and for the eutectic AgCl+KCl mixture:

$$\varphi_0 = 0.922 - 0.249 \times 10^{-3}\ (T - 773).$$

---

[6] S. Sternberg and L. Medintsev, (in print).

[7] I. G. Murgulescu and S. Sternberg, *Rev. Chim. Acad., Bucarest.*, **2**, 251 (1957).

RESULTS AND DISCUSSIONS

Two typical discharge curves obtained by "internal cathode polarization" are shown in figure 3. The same figure shows also the beginning of the discharge curve with semi-active carbon. The solid lines refer to the first scale while the dotted lines refer to the second scale. A galvanostatic cathode polarization curve is given in figure 4.

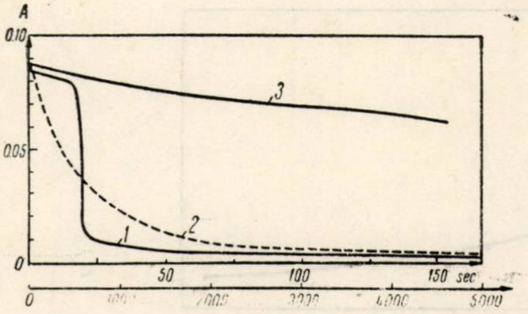


Fig. 3. — Typical discharge curve obtained by "internal cathode polarization". Electrolyte : AgCl+KCl ; $t = 500°$

1, Spectral carbon ; preliminary electrolysis at $I = 0.5$ A ; *2* and *3*, active carbon ; $I = 0.7$ A

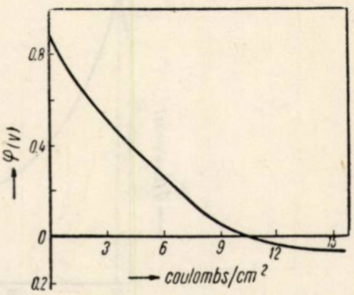


Fig. 4. — Cathode galvanostatic polarization curve ; active carbon

$t = 500°$; $I = 0.7$ A

It will be noted from figure 3 that the discharge curves obtained with the two varieties of carbon are widely different. Thus, although the geometrical areas, may be but slightly different, the discharge time of the semi-activated carbon electrode is about 50 times greater than that of the spectral carbon ; the aspect of the curves differs considerably too. In the case of spectral carbon the curves exhibit an "upper level" portion followed by a sudden drop in the current and ending with a "lower level" portion. The capacities corresponding to the two levels have been computed separately and are denoted by Q_1 and Q_2. Their dependence on temperature is shown in figure 5 and 6.

The curves obtained with semiactivated carbon run smoothly without any sudden drop in the current.

Figure 7 shows how the capacity of the chlorine activated carbon electrode varies as a function of temperature while table 1 gives the corresponding amount of chlorine $a = \frac{Q}{F}$, where F is the Faraday's constant. All results are referred to the geometric area of the electrode.

The capacity Q determined by us includes certainly both the chlorine adsorbed on the carbon electrode surface and the gaseous chlorine which is present as an "atmosphere" in the proximity of the electrode. These two quantities of chlorine shall be denoted respectively by a_{ads} and a_{gas}. For activated carbon $a_{\text{ads}} \gg a_{\text{gas}}$ and the discharge

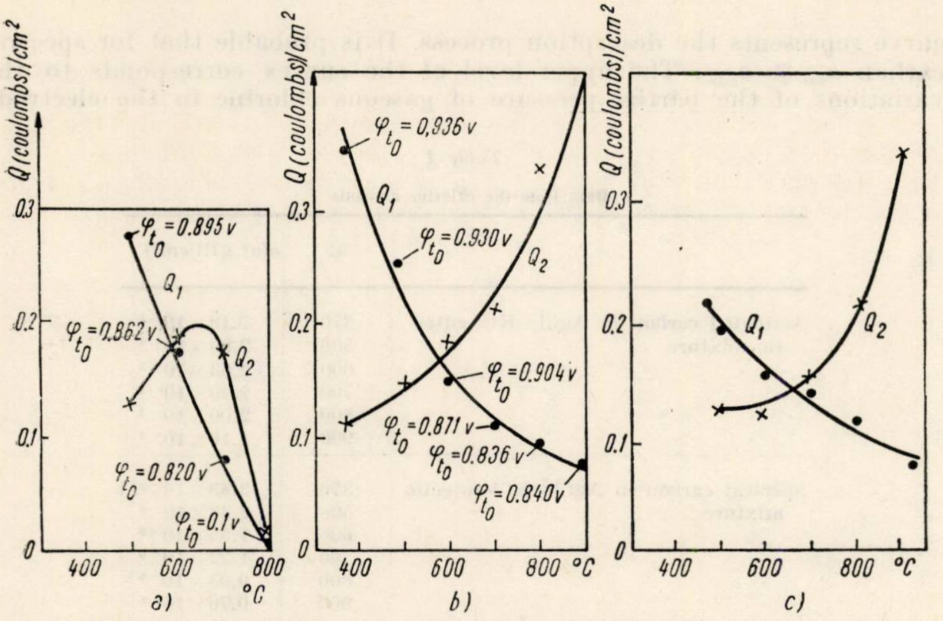


Fig. 5. — Capacity as a function of temperature. Spectral carbon

$I = 0.5$ A; time of preliminary electrolysis, $\tau = 5$ min; a) in AgCl; b) in AgCl+KCl, $x_{AgCl} = 0.7$, c) in AgCl + KCl $x_{AgCl} = 0.5$

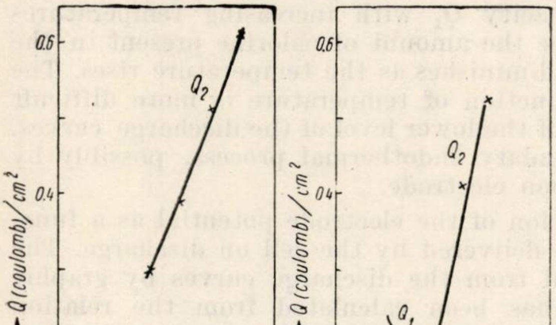


Fig. 6. — Capacity as a function of temperature
$I = 0.5$ A; $\tau = 5$ min. Spectral carbon

a) in AgCl+NaCl, $x_{AgCl} = 0.7$; b) in AgCl+LiCl, $x_{AgCl} = 0.7$

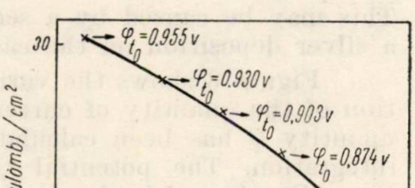


Fig. 7. — Capacity of the chlorine—active carbon electrode as a function of temperature

$I = 0.7$ A; $\tau = 5$ min

curve represents the desorption process. It is probable that for spectral carbon $a_{\text{gas}} \gg a_{\text{ads}}$. The upper level of the curves corresponds to the variations of the partial pressure of gaseous chlorine in the electrode "atmosphere". When the chlorine in the "atmosphere" is consumed the potential and consequently the current suddenly drop.

Table 1

Data from the chlorine amounts

	°C	a(at.g Cl/cm²)
Activated carbon in AgCl+KCl eutectic mixture	370	3.18×10^{-4}
	500	2.90×10^{-4}
	600	2.63×10^{-4}
	700	2.40×10^{-4}
	800	2.00×10^{-4}
	900	1.16×10^{-4}
Spectral carbon in AgCl+KCl eutectic mixture	370	3.83×10^{-6}*)
	500	2.38×10^{-6}
	600	1.55×10^{-6}
	700	1.22×10^{-6}
	800	0.93×10^{-6}
	900	0.76×10^{-6}

*) The data referring to spectral carbon have been computed from Q_1

The decrease in the capacity Q_1 with increasing temperatures (fig. 5) was to be expected since the amount of chlorine present in the "atmosphere" of the electrode diminishes as the temperature rises. The reverse variation of Q_2 as a function of temperature is more difficult to explain and so is the nature of the lower level of the discharge curves. This may be caused by a secondary endothermal process, possibly by a silver deposition on the carbon electrode.

Figure 8 shows the variation of the electrode potential as a function of the quantity of current delivered by the cell on discharge. The quantity Q has been calculated from the discharge curves by graphic integration. The potential Q has been calculated from the relation $Q = I\Omega$, where I is the discharge current and Ω the circuit resistance. The quantity Q_0 corresponds to the total discharge of the cell. In the case of spectral carbon Q_0 means the end of the upper level whereas for activated carbon Q_0 corresponds to $\varphi \cong 0.1$ V.

But $Q_0 = Fa_{\varphi_0}$ and $Q_0 - Q = Fa_{\varphi}$ where a_{φ_0} and $a\varphi$ represent the amount of chlorine present on the carbon electrode at the reversible potential φ_0 and the potential φ. If most of the chlorine is in the gaseous phase — which is the case for spectral carbon — then:

$$\frac{Q_0 - Q}{Q_0} = \frac{a_{\varphi}}{a_{\varphi_0}} = \frac{p_{\varphi}}{p_{\varphi_0}} \qquad (1)$$

where p_{φ_0} and p_φ represent the partial pressures of chlorine at the potentials mentioned, p_{φ_0} being equal to 1 at. But the electrode potential is given by relation :

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_\varphi}{p_{\varphi_0}} \tag{2}$$

or

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{Q_0 - Q}{Q_0} \tag{3}$$

The curve calculated from relation (3) is shown as a dotted line in figure 8. It will be noticed that the results obtained with spectral carbon are in very good agreement with those calculated from relation (3) which proves that in this case most of the chlorine measured is present in the gas.

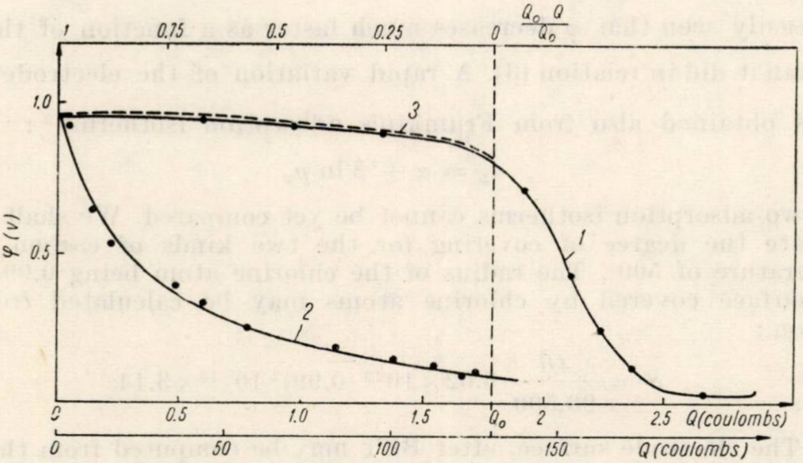


Fig. 8. — Electrode potential as a function of the quantity of current supplied by the cell on discharge ; $t = 370°$

1, spectral carbon ; *2*, active carbon ; *3*, curve computed by relation (3)

As it may be seen from figures 5 and 6 there is little difference between the quantities Q_1 and Q_2 determined on different electrolytes. A different behaviour has been noticed in pure AgCl at temperatures exceeding 600° where the capacities Q_1 and Q_2 drop suddenly to null while the electrode potential takes values which are considerably smaller than the reversible potential.

It is highly probable that this very intensive "depolarization" be caused by the decomposition of silver chloride whereby metallic silver is set free and recombines with chlorine. In alkali halides the decomposition of silver chloride is considerably reduced as pointed out also in another paper. [6]

Carbon with a great active surface adsorbs a considerably larger amount of chlorine than spectral carbon ; but the chlorine "atmosphere" should be practically the same in both cases so that $a_{\text{ads}} \gg a_{\text{gas}}$. In this case the expression relating the amount of chlorine a and the partial pressure p is no longer given by equation (1) but by the adsorption isotherms and equation (3) is no more valid as it may be seen in figure 8. By applying Langmuir's equation and considering that the adsorbed chlorine is dissociated in atoms, we get :

$$a = a_0 \frac{\sqrt{p_\varphi}}{b + \sqrt{p_\varphi}} \quad \text{or} \quad p_\varphi = \frac{a_\varphi^2}{(a_0 - a_\varphi)^2}\, b^2$$

where a_0 refers to the total covering of the surface, i.e. when the degree of covering is $\theta = 1$, while b is a constant. Substituting in (2) one obtains :

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{a_{\varphi_0}}{a_\varphi} \left(\frac{a_0 - a_\varphi}{a_0 - a_{\varphi_0}} \right) \right]^2 \tag{4}$$

It is easily seen that φ decreases much faster as a function of the ratio $\frac{a_{\varphi_0}}{a_\varphi}$ than it did in relation (3). A rapid variation of the electrode potential is obtained also from Frumkin's adsorption isotherms [5] :

$$a_\varphi = \alpha + \beta \ln p_\varphi$$

The two adsorption isotherms cannot be yet compared. We shall try to evaluate the degree of covering for the two kinds of carbon at the temperature of 500°. The radius of the chlorine atom being 0.99×10^{-8}, the surface covered by chlorine atoms may be calculated from the relation :

$$S = \frac{Q}{96{,}500} \cdot 6.02 \times 10^{23}\, (0.99)^2\, 10^{-16} \times 3.14$$

The electrode surface, after BET may be computed from the relation $S_{\text{BET}} = S^0_{\text{BET}}\, g$, where S^0_{BET} is the surface referred to 1 g carbon and g is the weight in grams of the carbon electrode immersed in the melt. For the determination of g, measurements of the electrode specific gravity were effected.

It should be mentioned that in carrying out the calculation it has been assumed that adsorption took place in all the pores of the electrode in the same way as in the BET method.

The degree of covering is given by the relation :

$$\theta = \frac{S}{S_{\text{BET}}}$$

The results of the calculation are given in table 2.

As it may be seen good agreement is obtained between "internal" and galvanostatic cathode polarizations. An increase in the amount of chlorine adsorbed in time is also noticed ; this may be due to the activation of the electrode surface by electrolysis. It is highly probable that the values of θ higher than unity are only apparent and that in fact S_{BET} has increased during electrolysis.

Table 2

	Weight of carbon electrode, in g	Q coulomb	S m²/g	S^0_{BET} m²/g	S^0_{BET} m²/g	$\dfrac{S}{S_{\mathrm{BET}}}$
Internal cathodic polarization after 2 hours preliminary electrolysis	0.64	60	11.52	10	6.4	1.80
Galvanostatic cathodic polarization after 2 hours preliminary electrolysis	0.5	44	8.45	10	5.0	1.69
Internal cathode polarization after 20 hours preliminary electrolysis	0.58	105	20.35	10	5.8	3.5
Spectral carbon	1.55	$\frac{1.6}{3} = 0.53$	0.1	0.6	0.93	0.1

The increase of "a" in time, is explained by the surface activation by electrolysis of the semi-activated carbon. It is therefore very likely that at temperatures between 375° and 500° a nearly total covering of the activated carbon surface with a monomolecular layer of chemosorbed chlorine, be realized. Physical adsorption is unlikely to occur under the temperature conditions stated. At high temperatures the degree of covering decreases, being about 0.4 at 900° as it may be easily evaluated from the data supplied in figure 7.

The adsorption heat in the temperature interval 700—900° has been calculated with the help of the curve $\log a - \frac{1}{T}$ (fig. 9) ; the value $H_{\mathrm{ads}} = -7000$ cal has been obtained, which is of the same order of magnitude as the heat of formation of CCl_4 vapour.

In the case of spectral carbon most of the chlorine measured was present as gas. However an overall evaluation of the covered surface has been made by considering that the adsorbed chlorine is one third i.e. $Q_1/3$ of the total amount of chlorine present.

The degree of covering thus obtained is $\theta \cong 0.1$ i.e. considerably smaller than for semi-activated carbon.

It is therefore apparent that the two kinds of carbon differ greatly as regards not only to the real surface but also to the energy of the adsorption surface.

The results obtained lead to the following conclusions about the behaviour of chlorine carbon electrode in molten salts. The $\varphi - Q$ curves of activated carbon electrodes represent in fact adsorption isotherms, while the curves Q — temperature are adsorption isobars (for $P_{Cl_2} = 1$ at) of chlorine on carbon electrodes.

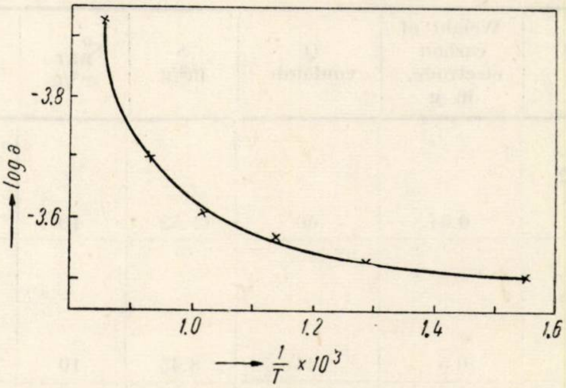


Fig. 9. — log a *versus* $\frac{1}{T}$ for active carbon.

For a given temperature, the potential of the chlorine-carbon electrode takes its reversible value when a degree of covering is reached corresponding to $P_{Cl_2} = 1$ at, in compliance with the adsorption isothermal of the kind of carbon involved. The reversible potential may be reached with very different amounts of adsorbed chlorine depending on the real surface and on the energy state of the electrode surface.

It has been also shown that a considerable increase in the active surface could be obtained by anode polarization of the carbon electrode in fused electrolytes.

It is considered that the determination by electrochemical means of the adsorption isothermals and isobars in fused electrolytes offers interesting prospects as a method of investigation of gas-solid adsorption at high temperatures.

Revue Roumaine de Chimie. **11**, 457–465 (1966)

LA PRESSION DE VAPEUR ET L'ASSOCIATION MOLÉCULAIRE DES VAPEURS DE CHLORURE ET BROMURE DE POTASSIUM FONDUS

I. G. MURGULESCU et LETIȚIA MARTA

Institut de chimie physique de l'Académie, Bucarest

Reçu le 7 octobre 1965

On présente une nouvelle technique pour déterminer la pression de vapeur par la méthode du transport. Cette méthode a été appliquée au chlorure et au bromure de potassium purs fondus. Avec les données de transport obtenues et connaissant les valeurs des pressions de vapeur obtenues par une méthode statique, on a déterminé le poids moléculaire moyen des vapeurs. En partant du poids moléculaire moyen obtenu expérimentalement on a pu calculer la fraction molaire du monomère et du dimère en équilibre avec le liquide. Connaissant la fraction molaire du monomère et du dimère des vapeurs de KCl et KBr, les auteurs ont calculé la pression partielle et la chaleur de vaporisation de ceux-ci, ainsi que la chaleur de dissociation du dimère.

Des recherches récentes, effectuées sur les vapeurs des halogénures alcalins, ont indiqué la présence des espèces polymères dans leur composition. Diverses méthodes ont été utilisées : l'analyse de la distribution des vitesses dans un faisceau moléculaire d'halogénures alcalins ;[1] la spectrométrie de masse[2-6] ; la détermination de la masse molaire des vapeurs de quelques halogénures alcalins.[7, 8] D'autres études sur les vapeurs des sels fondus ont été effectuées en combinant les données fournies par la mesure des pressions de vapeur par une méthode absolue, avec les données fournies par la méthode du transport.[9-11]

[1] R. C. Miller et P. Kusch, *J. Chem. Phys.*, **25**, 860 (1956) ; **27**, 981 (1957).

[2] J. Berkovitz et W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.*, **29**, 653 (1958).

[3] L. Friedman, *J. Chem. Phys.*, **23**, 477 (1955).

[4] T. A. Milne, K. M. Klein et D. Cubicciotti, *J. Chem. Phys.*, **28**, 718 (1958).

[5] R. F. Porter et R. C. Schoonmaker, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1070 (1958).

[6] W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.*, **30**, 458 (1959).

[7] S. Datz et W. T. Smith, *J. Phys. Chem.*, **63**, 938 (1959).

[8] S. Datz, W. T. Smith et E. H. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **34**, 558 (1961).

[9] F. J. Keneschea et D. Cubicciotti, *J. Chem. Phys.*, **40**, 191 (1964).

[10] D. Cubicciotti, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1528 (1964).

[11] J. L. Barton et H. Bloom, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1785 (1959).

Dans ce travail, on présente une nouvelle technique pour la détermination des pressions de vapeur par la méthode du transport appliquée au chlorure et au bromure de potassium, et on indique les avantages qu'elle offre.

La détermination de l'intensité relative des ions dans les vapeurs des halogénures alcalins, au moyen de la spectrométrie de masse, a montré la présence des mono-, di- et trimères, les derniers ne se trouvant en quantités appréciables que dans les vapeurs de LiF, LiCl, LiBr et NaF. [12] Donc, en considérant que les vapeurs de KCl et de KBr soient formées d'un mélange de mono-et dimères, les résultats que nous avons trouvés pour les pressions de vapeur par la méthode du transport et les résultats des pressions de vapeur obtenus par une méthode absolue, nous ont permis de déterminer la masse molaire de la vapeur, la chaleur de vaporisation du mono- et du dimère et la chaleur de dissociation du dimère.

APPAREILLAGE ET MODE DE TRAVAIL

Nous avons utilisé la méthode du transport dont nous avons modifié la technique de travail. Dans la méthode connue, appliquée aux sels fondus, [13–15] on travaillait en système horizontal et l'extraction d'un volume connu de vapeurs était faite en l'entraînant par un gaz inerte. Puisque la capsule avec la substance se trouvait dans un tube horizontal ayant un grand gradient de température d'un bout à l'autre, il existait la possibilité que le sel évaporé se condensât dans la partie plus froide du tube, détruisant ainsi l'équilibre liquide-vapeur. Afin de diminuer l'espace où se produit l'évaporation et où s'établit l'équilibre liquide-vapeur, d'éviter la circulation de la vapeur dans les parties froides du tube horizontal, et d'uniformiser la température, on a utilisé des écrans de nickel. [16] Pour les mêmes raisons, Wagner et Stein, [17] et récemment Beusman [18] ont utilisé une cellule de quartz fermée, munie d'un tube horizontal à rodage, où l'on introduit le condenseur. Bien que les résultats ainsi obtenus soient bons, ces cellules de quartz ne permettent pas de travailler à des températures plus élevées et avec des halogénures alcalins qui exercent une forte action corrosive sur le quartz. La réalisation expérimentale d'une cellule étanche, capable de résister à des températures élevées ainsi qu'à l'action corrosive des sels fondus, tout en laissant circuler un gaz inerte est très difficile. Aussi, nous avons décidé d'employer une nouvelle technique de travail.

Nous avons utilisé des creusets en matières réfractaires, résistant jusqu'à 1 500°, munis de deux orifices latéraux opposés, par lesquels on introduit le thermocouple et le condenseur en platine (dont le diamètre intérieur était d'un millimètre). Ces creusets étaient bien fermés au moyen d'autres creusets plus bas, par l'intermédiaire d'une garniture d'asbest. La tension de vapeur des halogénures alcalins étant élevée et l'espace resulté de la fermeture du creuset étant petit, l'équilibre liquide-vapeur est vite établi. Dans ces conditions, le prélèvement d'une quantité connue de vapeurs, ne nécessitant plus la circulation d'un gaz inerte pour entraîner la vapeur, est fait tout simplement en reliant directement le condenseur à un tube rempli d'eau. En laissant s'écouler un volume déterminé d'eau, le condenseur était automatiquement rempli par le même volume de la vapeur de sel (tout en tenant compte de la pression de la vapeur d'eau). Le volume de l'eau était déterminé en le pesant, tout en tenant compte de la densité de l'eau et de la température ambiante.

---

[12] J. Berkovitz et W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.*, **29**, 653 (1958).

[13] K. Jellinek et G. A. Rosner, *Z. phys. Chem.*, **A 143**, 51 (1929).

[14] K. A. Sense, M. J. Snyder et R. B. Filbert, *J. Phys. Chem.*, **58**, 995 (1954).

[15] H. von Wartenberg, *Z. Elektrochem.*, **19**, 482 (1913).

[16] K. A. Sense, A. Alexander, R. Bowman et R. P. Filbert, *J. Phys. Chem.*, **61**, 337 (1957).

[17] C. Wagner et V. Stein, *Z. phys. Chem.*, **A 192**, 324 (1943).

[18] C. Beusman, O.R.N.L., **1957** 2323.

En effectuant ces déterminations par la méthode classique du transport, deux sources d'erreurs possibles doivent être considérées :

— la non-saturation du gaz inerte avec la vapeur,

— la diffusion de la vapeur dans le condenseur.

Pour éliminer les erreurs dues à la non-saturation du gaz d'entraînement, Jellinek[13] propose de travailler à diverses vitesses d'écoulement du gaz inerte et d'extrapoler pour la vitesse nulle la quantité de substance entraînée. Dans les travaux effectués, en appliquant la méthode du transport,[11, 18–20] on a cependant montré que, la saturation étant atteinte à des vitesses d'écoulement assez elevées du gaz inerte, l'extrapolation pour la vitesse nulle n'est pas nécessaire. La quantité de substance dans le condenseur ne dépend donc pas de la vitesse à laquelle le gaz est entraîné.

Dans le cas de la nouvelle technique de travail que nous proposons, on constate en outre que la saturation est atteinte à des vitesses assez grandes d'extraction de l'échantillon de vapeur de l'enceinte contenant la substance fondue (tableaux 1—2).

En ce qui concerne la diffusion de la vapeur, on a montré qu'elle est en général négligeable,[18–20] pourvu que le diamètre intérieur de l'orifice du condenseur soit petit (1 mm).[18]

Dans les déterminations que nous avons faites de la façon décrite ci-dessus, nous avons pourtant constaté la diffusion dans le condenseur d'une quantité non négligeable de substance. bien que le diamètre du condenseur ne dépassât pas 1 mm. Dans les mesures effectuées nous avons déterminé cette quantité, en introduisant le condenseur par l'orifice du creuset, dans l'enceinte à vapeur durant un certain temps. Les quantités de substance, diffusant (par minute ainsi que durant la détermination) aux diverses températures, sont inscrites aux tableaux 1 et 2.

Nos mesures, portant sur le KCl et le KBr ont été effectuées dans un four vertical alimenté par un auto-transformateur à courant stabilisé. Le chauffage était fait par des barres de carbure de silicium. La température était maintenue constante à ± 1 deg près au moyen d'un régulateur à photo-résistance. Les températures étaient mesurées avec un thermocouple Pt—PtRh joint à un potentiomètre de précision. La technique de travail était la suivante : le creuset, contenant la substance, était introduit, bien fermé, dans le four froid muni de deux orifices latéraux par lesquels on introduisait le thermocouple et le condenseur ; ceux-ci pénétraient aussi à l'intérieur du creuset, par les orifices qui y étaient aménagés. L'échauffement du four était rapide et une tige de quartz remplaçait le condenseur, jusqu'à ce que la température de travail était atteinte. À cette température, on introduisait le condenseur de platine, à travers lequel on faisait passer un courant d'azote purifié, afin d'empêcher la diffusion de la vapeur dans le condenseur avant de commencer la détermination. Lorsque la température était stabilisée, le courant d'azote était coupé et le condenseur était relié au tube rempli d'eau. Après l'extraction d'un volume connu de vapeur, par l'écoulement d'une certaine quantité d'eau du tube, le condenseur était enlevé et lavé, et la quantité de substance déposée était dosée par la méthode de Volhard.

[19] E. E. Schrier et H. M. Clark, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1259 (1963).

[20] K. A. Sense, M. J. Snyder et J. W. Clegg, *J. Phys. Chem.*, **58**, 223 (1954).

Tableau 1

Données de transport pour le KCl à diverses températures

La vitesse cm^3/mm	P_{atm} mmHg	t °C	g_{H_2O}	Moles n_A	$g_{\text{condensé}}$ mg	$g_{\text{diffusé}}$		P_{statique}	M
						mg/min	mg total		
1 100°C									
6,66	751,2	27	146,60	5,6739	52,5		17,6	47,37	91,4
13,92	758,4	25	139,90	5,5042	44,5	0,8	8,0	47,37	99,5
19,76	758,4	25	148,17	6,0467	44,5		6,0	47,37	95,5
23,77	758,4	25	146,61	5,9830	44,2		4,9	47,37	98,6
									$\overline{M} = 96,3$
1 130°C									
6,05	767,3	28	145,30	5,7218	75,5		21,6	69,9	94,2
8,98	767,2	28	143,67	5,6576	68,8		14,4	69,9	96,1
17,91	764,0	27	143,30	5,6489	59,6	0,9	7,2	69,9	92,1
22,53	764,0	27	144,19	5,6839	57,5		5,5	69,9	90,8
25,58	764,0	27	144,96	5,6839	57,5		5,1	69,9	91,5
									$\overline{M} = 92,9$
1 150°C									
8,45	763,0	25	143,64	5,7260	92,0		22,1	85,18	99,5
12,21	763,0	25	146,52	5,8408	85,1		15,6	85,18	96,3
14,32	748,5	26	143,24	5,5579	75,7	1,2	63,7	85,18	89,3
18,37	748,5	26	147,00	5,7038	74,9		9,6	85,18	89,2
23,07	763,0	25	138,42	5,5179	72,1		7,2	85,18	93,6
28,24	748,5	26	150,60	5,8435	72,7		6,4	85,18	88,4
									$\overline{M} = 92,7$
1 170°C									
4,95	761,6	25	99,07	3,9345	77,2		16,0	104,6	97,7
10,12	761,6	25	101,20	4,0190	65,6	0,8	8,0	104,6	90,0
12,46	761,6	25	96,67	3,9583	64,4		6,4	104,6	92,1
17,87	761,6	25	89,36	3,5488	57,6		4,0	104,6	94,9
									$\overline{M} = 93,7$
1 200°C									
5,05	757,0	24	100,97	4,0058	96,6		14,0	129,9	99,5
10,00	757,0	24	100,14	3,9729	79,7	0,7	7,0	129,9	88,3
14,74	757,0	24	103,49	4,2297	84,3		4,9	129,9	90,6
19,32	757,0	24	96,62	3,9490	78,9		3,5	129,9	92,0
									$\overline{M} = 92,6$

Tableau 2

Données de transport pour la KBr à diverses températures

La vitesse cm³/mm	P_{atm} mmHg	t°C	$g_{\text{H}_2\text{O}}$	Moles n_{A}	g condensé mg	$g_{\text{diffusé}}$		P_{statique}	$\overline{\text{M}}$
						mg/ min	mg/ total		
				1 100°C					
5,19	743,7	27	103,71	3,9757	95,5	1,3	26,0	70,4	167,2
6,18	743,7	27	98,80	3,7875	84,6		20,8	70,4	161,1
9,09	743,7	27	99,97	3,8323	76,1		14,3	70,4	154,3
19,80	743,7	27	108,90	4,1747	72,7		7,2	70,4	150,1
25,00	743,7	27	101,38	3,8864	64,6		5,2	70,4	146,2
									$\overline{\text{M}}$ = 155,8
				1 130°C					
8,14	753,5	28	93,2	3,6016	96,2	1,5	15,0	95,07	152,6
11,70	753,5	28	93,2	3,6016	92,5		10,4	95,07	154,8
13,30	753,5	28	93,2	3,6016	92,6		9,1	95,07	157,7
15,50	753,5	28	140,0	5,4102	134,9		11,7	95,07	155,4
									$\overline{\text{M}}$ = 155,1
				1 150°C					
6,69	747,9	27	100,04	3,8575	139,8	1,5	22,5	115,25	166,9
9,61	747,9	27	105,71	4,0761	126,1		16,5	115,25	147,6
16,88	747,9	27	101,27	3,9049	117,0		9,0	115,25	151,8
24,77	747,9	27	49,54	1,9102	57,8		3,0	115,25	157,5
									$\overline{\text{M}}$ = 155,9
				1 170°C					
14,89	748,5	26	104,27	4,0458	150,6	1,6	4,2	139,00	158,7
18,62	748,5	28	95,88	2,1446	78,9		1,8	139,00	157,6
20,34	748,5	26	101,70	3,9398	133,8		3,0	139,00	145,5
22,54	748,5	28	56,37	2,1634	73,2		1,5	139,00	145,3
									$\overline{\text{M}}$ = 151,8
				1 200°C					
2,50	752,5	26	50,00	1,9508	120,8	1,4	28,0	183,16	147,8
2,41	759,0	26	48,14	1,8950	115,6		26,0	183,16	145,3
4,83	759,0	25	48,25	1,9095	111,1		14,0	183,16	159,0
12,02	752,5	27	54,07	2,0982	110,4		6,3	183,16	154,2
22,04	752,5	27	55,09	2,1378	109,3		3,5	183,16	153,8
									$\overline{\text{M}}$ = 152,2

La méthode de travail que nous proposons, offre certains avantages par rapport aux méthodes employées jusqu'ici, à savoir :

— La petite enceinte (le volume libre du creuset est d'environ 25 cm^3), où se produit l'équilibre liquide-vapeur, permet :

a) de garder tout le système à la même température.

Dans le cas du système horizontal, où le gradient de température le long du tube était grand, la vapeur pouvait se condenser dans ses parties plus froides, ce qui amenait à la destruction de l'équilibre liquide-vapeur et, dans le cas des mélanges de sels fondus au changement même de leur composition.

b) de saturer le volume extrait avec la vapeur du sel respectif.

— L'extraction d'un volume connu de vapeur n'étant plus faite par l'entraînement au moyen d'un gaz inerte, il n'est plus nécessaire d'avoir un système étanche (qui est, en général, très difficile à réaliser aux températures élevées, et surtout avec des halogénures alcalins).

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

La précision de la technique de travail proposée a été vérifiée par les mesures faites sur le KCl, auxquelles on a encore fait des déterminations de masses molaires en combinant les données de transport avec les données fournies par une méthode absolue, [18, 21] ainsi que la mesure de la pression absolue exercée par une quantité connue de sel complètement vaporisé, contenue dans un vase isotherme de volume connu. [25] (tableau 3).

Tableau 3

Valeurs de la masse molaire moyenne de la vapeur du KCl, déterminées par diverses méthodes

Temp°C	M	La méthode	La bibliographie
1 100—1 200	93,6	d'ébullition + transport	Ce travail
962—1 099	91,6	quasi-statique + transport	18
1 037—1 131	93,2	la pression exercée par une quantité de sel vaporisé	25
977—1 143	96,1	d'ébullition + transport	21
1 153—1 352	95,6	d'ébullition + transport	19

La méthode du transport permet de calculer la pression de vapeur p, d'un sel pur, par la relation :

$$p = \left(\frac{\frac{g}{M}}{n_A + \frac{g}{M}} \right) P \qquad (1)$$

---

[21] J. L. Barton et H. Bloom, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1415 (1956).

[22] H. von Wartenberg et T. H. Albrecht, *Z. Elektrochem.*, **27** 162 (1921).

[23] T. A. Milne et H. M. Klein, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1628 (1960).

[24] M. Blander, „Molten Salt Chemistry" Interscience Publishers, New York, 1964, p. 624.

[25] S. Datz, O.R.N.L., **1960** 2933.

où

g désigne le poids du sel extrait dans le condenseur.

$\overline{M}$ désigne la masse molaire moyenne de la vapeur du sel respectif,

n_A désigne le nombre de moles du gaz inerte entraînant le sel, ou bien, dans notre cas, le nombre de moles d'air saturé de vapeur, qui ont été extraites.

P désigne la pression totale dans le système — dans notre cas, la pression atmosphérique.

Nous avons substitué à p, la pression de vapeur p_s déterminée par une méthode statique [21, 22] et on a obtenu ainsi, au moyen de la relation (1), la masse molaire de la vapeur :

$$\overline{M} = \frac{g}{n_A}\left(\frac{P}{p_s} - 1\right) \tag{2}$$

Le nombre de moles d'air extrait n_A a été déduit de la loi des gaz parfaits, suivant la relation :

$$n_A = \frac{(P_{\text{atm}} - P_{H_2O})\, g_{H_2O}}{R(273 + t)\, \rho_{H_2O}} \tag{3}$$

où

P_{atm} désigne la pression atmosphérique en mm Hg durant les déterminations

P_{H_2O} désigne la pression de la vapeur d'eau à la température ambiante

g_{H_2O} désigne la quantité en grammes de l'eau écoulée du tube pendant une détermination

ρ_{H_2O} désigne la densité de l'eau à la température ambiante

t désigne la température ambiante

R désigne la constante des gaz en cm^3 mm deg^{-1} mole^{-1}

Toutes les grandeurs nécessaires pour calculer la masse molaire moyenne de la vapeur à diverses températures pour le KCl et le KBr sont inscrites aux tableaux 1 et 2, à savoir : la vitesse d'extraction de la vapeur en cm^3/min, la pression atmosphérique en mm Hg, le nombre de grammes de H_2O extraits, le nombre de grammes de substance entraînée et condensée dans le condenseur, le nombre de grammes de substance diffusée dans le condenseur par minute ainsi que durant la détermination, la pression statique et la masse molaire moyenne de la vapeur déduits des données ci-dessus à diverses températures.

Puisque, dans la phase de vapeur, il n'y a que des monomères et des dimères, nous avons

$$x_1 + x_2 = 1$$

et

$$\overline{M} = x_1 M + 2\, x_2 M \tag{4}$$

où x_1 et x_2 désignent les fractions molaires du monomère et du dimère dans la phase de vapeur et M désigne la masse molaire de l'espèce monomère. La pression partielle d'une espèce de vapeur p_i sera :

$$p_i = x_i \, p_s \tag{5}$$

où x_i désigne la fraction molaire de l'espèce i en vapeur et p_s la pression totale qui, dans notre cas, est la pression statique.

En utilisant les relations (2), (3), (4), (5), nous avons déterminé la masse molaire moyenne des vapeurs de KCl et KBr, les fractions moléculaires, ainsi que les pressions partielles du monomère et du dimère (tableau 4). En représentant graphiquement log p_1 et log p_2 en fonction de $1/T$ et en utilisant la méthode des plus petits carrés, nous avons trouvé la chaleur de vaporisation du monomère et du dimère, ce qui nous a permis de déterminer la chaleur de dissociation du dimère et la chaleur de sublimation du monomère et du dimère :

Tableau 4

Fractions molaires et pressions partielles du monomère et du dimère du KCl et du KBr, à diverses températures

Temp°C	x_1	x_2	p_1 mmHg	p_2 mmHg
KCl				
1 100	0,71	0,29	33,63	13,74
1 130	0,75	0,25	52,43	17,48
1 150	0,76	0,24	64,74	20,44
1 170	0,74	0,26	77,40	27,19
1 200	0,76	0,24	98,72	31,18
KBr				
1 100	0,69	0,31	55,62	21,82
1 130	0,70	0,30	66,55	28,52
1 150	0,69	0,31	79,52	35,73
1 170	0,73	0,27	101,47	37,53
1 200	0,72	0,28	131,90	51,28

$$\Delta H_{\text{dis}} = \Delta H_{2\text{vap}} - 2\,\Delta H_{1\text{vap}}$$

$$\Delta H_{1\text{sub}} = \Delta H_{1\text{vap}} + \Delta H_{\text{fus}}$$

$$\Delta H_{2\text{sub}} = \Delta H_{2\text{vap}} + 2\,\Delta H_{\text{fus}}$$

Afin de déduire les chaleurs de vaporisation de la pente de la droite log p en fonction de $1/T$, nous avons tenu compte des capacités calorifiques pour KCl.[18] Nous avons obtenu pour les chaleurs de vaporisation du mono- et du dimère du KCl les relations :

$$\Delta H_{1\text{vap}} = 52{,}7 - 7.10^{-3}\,T$$

et

$$\Delta H_{2\text{vap}} = 56{,}08 - 13.10^{-3}\,T$$

Le tableau 5 permet de comparer nos résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs, par diverses méthodes, pour les enthalpies de vaporisation et de sublimation du monomère et du dimère de KCl, ainsi que l'enthalpie de dissociation du dimère.

Tableau 5

Valeurs de la chaleur de dissociation du dimère, des chaleurs de vaporisation et de sublimation du monomère et du dimère du KCl, fournies par divers chercheurs

Temp°K	$\Delta H_{1\,\mathrm{vap}}$ Kcal/mol	$\Delta H_{2\,\mathrm{vap}}$ Kcal/mol	ΔH_{dis} Kcal/mol	$\Delta H_{1\,\mathrm{subl}}$ Kcal/mol	$\Delta H_{2\,\mathrm{subl}}$ Kcal/mol	La bibliographie
1 043	45,4	42,5	48,3	51,7	55,2	Ce travail
1 043	45,1	42,3		51,2	54,5	[1] voir [18]
1 043	43,6	43,8		49,8	56,0	[18]
842—1 001				50,0	60,8	[23]
774— 999				48,9	57,2	[23]
900			48,4			Ce travail
900			47,6			[1] voir [23]
900			45,6			[23]
1 300			45,7			[19]

Pour le KBr, nous avons obtenu, dans l'intervalle de température 1 100—1 200°, une masse molaire moyenne de la vapeur, de 154,2. En considérant Cp_g pour le KBr = 8,74 cal, [26] pour le monomère 9 cal et pour le dimère — 19,86 cal nous avons obtenu, pour les chaleurs de vaporisation du monomère et du dimère, les formules :

$$\Delta H_1 = 46{,}6 - 7{,}7.10^{-3}$$

$$\Delta H_2 = 52{,}6 - 13{,}54.10^{-3}\, T$$

A 1 100 °K, on a donné $\Delta H_1 = 38{,}1$ kcal/mol et $\Delta H_2 = 37{,}7$ kcal/mol, en comparaison de 42,6, resp 41,4 données par d'autres chercheurs. [9]

A 1 000 °K, $\Delta H_{\mathrm{dis}} = 38{,}7$ kcal/mol, en comparaison avec 41 kcal/mol. [24]

Pour les chaleurs de sublimation, à 1 007 °K, on a obtenu les valeurs suivantes :

$\Delta H_{1\,\mathrm{sub}} = 44{,}95$ kcal/mol et $\Delta H_{2\,\mathrm{sub}} = 51{,}2$ kcal/mol en comparaison de 47,8 kcal/mol, respectivement 54,6 kcal/mol. [24]

---

[26] LANDOLT-BÖRNSTEIN . „Zahlenwerte und Funktionen", Springer-Verlag, **1961**.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 467–471 (1966)

LIGHT-SCATTERING IN ETHYL ACRYLATE-METHYL METHACRYLATE COPOLYMER SOLUTIONS *)

MARGARETA GIURGEA, LEONTINA POP, I. BALTOG and A. BELEA
Institute of Physics of the Academy of the Socialist Republic of Romania, Bucharest

Received October 8, 1965

A light-scattering study on an 80% ethyl acrylate-20% methyl methacrylate copolymer was performed, the conditions of correct determination of the molecular weight for this copolymer by light-scattering being established. By fractionation and light-scattering measurements the molecular weight distribution in this copolymer was obtained.

INTRODUCTION

The light-scattering method which has proved very useful in homopolymer studies, met with difficulties when applied to copolymers.[1]

Studies in this field made by Stockmayer *et al.*[2] and especially by Benoît *et al.*[3, 4] lead to the conclusion that the excess error in molecular weight obtained by light-scattering measurements for copolymers is due to supplementary scattering owing to the heterogeneity in composition of these macromolecules. Comparing experimental data with those calculated by the estimation of this excess scattering, Benoît found out the conditions under which the light-scattering method gives correct molecular weights and also established a criterion by which to estimate, using the same kind of measurements, the heterogeneity in composition of the copolymer.

Taking into account the heterogeneity in composition of a copolymer consisting of monomers A and B, in [3] the following relation is established between the real weight-average molecular weight M and the apparent value M_{ap} of this physical quantity obtained by light-scattering determinations:

---

*) This work was effected in collaboration with the Institute "Chimigaz" (Mediaş) and the Faculty of Physics of the University of Bucharest.

[1] R. Tremblay, M. Rinfert and R. Rivest, *J. Chem. Phys.*, **20**, 523 (1952).

[2] W. H. Stockmayer, L. D. Moore, M. Fixman and B. N. Epstein, *J. Polymer. Sci.*, **16**, 517 (1955).

[3] W. Bushuk and H. Benoît, *Canad. J. Chem.*, **36**, 1616 (1958).

[4] H. Benoît and M. Leng, *Industrie des plastiques modernes*, **9** (1960).

$$M_{\text{ap}} = M + 2P\left[\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu_0}\right] + Q\left[\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu_0}\right]^2 \tag{I}$$

In this equation $\nu = \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}c}$ represents the refractive index increment of the solution (n = refractive index; c = concentration of the solution), P and Q stand for

$$P = \sum_i \gamma_i M_i \delta x_i \quad \text{and} \quad Q = \sum_i \gamma_i M_i \delta x_i^2$$

and ν_A, ν_B and ν_0 refer to the homopolymer A, the homopolymer B and the copolymer. In the following we shall adopt the notation

$$r = \frac{\nu_A - \nu_B}{\nu_0}$$

The index i marks the macromolecules of molecular weight M_i and in which A and B are in the proportion characterized by the weight fraction

$$x = \frac{c_A}{c_A + c_B}$$

The quantity $\delta x_i = x_i - x_0$ represents the deviation of the weight fraction of the i type molecules from the overall average value x_0, and $\gamma_i = \frac{c_i}{c}$ is the relative concentration of the i type molecules.

Relation (I) shows that the apparent molecular weight depends on the heterogeneity of the sample by means of P and Q (which become null, when there is no heterogeneity) and on the refractive index of the solvent by means of the ratio r. It is evident that in the case of a solvent for which $\nu_A = \nu_B$, the apparent molecular weight is equal to the real one.

The results of these calculations have been tested on copolymers formed of monomers which differ very much by their structure, such as styrene-methyl methacrylate.[3, 4] In the case of copolymers constituted of monomers with similar structures it is to be expected that the light-scattering due to the mentioned causes will make itself felt in a smaller degree, this partly being due to the small value of the ratio r. Evidently, the fact of obtaining a small r value for a copolymer in a given solvent does not constitute a sufficiently sure criterion in order to allow us to decide whether or not the light-scattering measurements in the respective solvent will lead to correct values for the molecular weight. This may be established only by studies in a series of different solvents.

In the present paper such a study was carried out on an 80% ethyl acrylate — 20% methyl methacrylate copolymer.

EXPERIMENTAL

The copolymer studied by us was a statistical copolymer, obtained from emulsion by the Institute "Chimigaz" (Mediaş) at an over 99% degree of conversion, ammonium persulphate being used as initiator.

The solvents used for the solutions, acetone, methyl ethyl ketone and dioxane, were of chemical purity and purified according to Vogel. [5]

Light-scattering measurements were made both on unfractioned samples and on 12 fractions obtained by precipitation at 25 ± 0.05° with acetone-water solutions as solvent-precipitant mixtures.

Refractive index increment measurements were performed on an interferential refractometer Zeiss under conditions which allowed a precision of 10^{-6} for the determination of the refractive index difference.

Light-scattering measurements were carried out at 25° on a photo-gonio-diffusometer SOFICA at angles ranging from 30° to 145°, with vertically polarized incident light of $\lambda = 546$ mμ. The checking of the instrument was performed by light-scattering measurements on pure benzene and acetone. In order to obtain the theoretical values for the angular distribution of the light scattered by these liquids a very rigorous delimitation was made, of the incident and scattered beams by means of additional diaphragms and the original cells of the instrument were replaced by self-made cylindrical cells of optical glass.

Pure benzene was used as a calibration standard, and for the Rayleigh ratio the value $R = 16.3 \times 10^{-6}$ cm^{-1} for $\lambda = 546$ mμ, $T = 25°$ in natural light was taken.

Dust purification of the solutions was achieved by centrifugation at 20,000 g for 3 hours.

The method of treatment of light-scattering data was that used in,[6] by plotting the networks of Zimm curves. In figure 1 such a network of curves is given for the unfractioned copolymer in methyl ethyl ketone solutions.

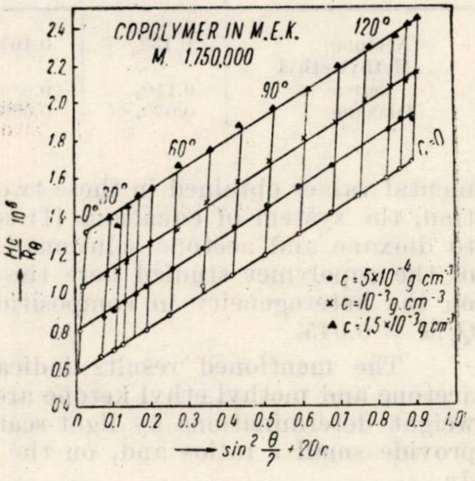


Fig. 1

RESULTS AND DISCUSSION

The results for light-scattering and refractive index increment measurements for the constituent homopolymers and the unfractioned copolymer are given in columns 2—4 in table 1. In column 5 the values for the apparent molecular weight (weight average) determined by light-scattering, and in column 6 the values of the above defined r ratio are given.

---

[5] A. Vogel, "Practical Organic Chemistry", Longmans-Green, New York, 1956, p. 170–175.

[6] M. Giurgea, Em. Lucatu, M. Atanasiu, C. Ghiţă and G. Mitroaica, *Materiale Plastice*, **1**, 21 (1964).

The solving of the system of equations (I) for the three solvents, by use of the experimental data for M_{ap} and r from table 1, leads to $M = 1.757 \times 10^6$. As the difference between the values obtained for M_{ap} in acetone and in methyl ethyl ketone solutions and the calculated M value are within the experimental errors, we may consider the experimental values obtained in these two solvents as real. In this approximation, the system of equations (I) solved with the values corresponding to dioxane and acetone solutions *) gives $Q = 0.078 \times 10^6$. In the case of the copolymer studied here the ratio Q/M, which gives indications on the heterogeneity in composition of the copolymer, has the value $Q/M = 0.045$.

Table 1

Light-scattering and refractive index increment measurements

Solvent	$\frac{dn}{dc}$ (cm^3 g^{-1}) PMM	$\frac{dn}{dc}$ (cm^3 g^{-1}) PEA	$\frac{dn}{dc}$ (cm^3 g^{-1}) Copolymer	$M_{\mathrm{ap}} \times 10^{-6}$ Copolymer	r Copolymer
Acetone	0.132_0	0.107_0	0.109_0	1.75	0.229
Methyl ethyl ketone	0.110_0	0.086_0	0.090_5	1.75	0.265
Dioxane	0.070_7	0.036_1	0.037_5	1.80	0.923

The mentioned results indicate that for the given copolymer, acetone and methyl ethyl ketone are very suitable solvents for molecular weight determinations by light-scattering, since, on the one hand they provide small r ratios and, on the other hand, the absolute values of $\frac{dn}{dc}$ are high enough to allow a satisfactory precision of light-scattering measurements.

A more complete characterization of a polymer implies also the knowledge of the molecular weight distribution of the constituent macromolecules. In view of determining it in the case of the copolymer studied by us, on the 12 fractions obtained, light-scattering molecular weight measurements were carried out using acetone as a solvent.

The results concerning the molecular weights of the fractions are given in table 2, where g_i is the percentage weight of the i fraction in the sample.

---

*) Practically the same results are obtained considering the equations for dioxane and methyl ethyl ketone solutions.

The distribution of the molecular weights in the copolymer results from figure 2, where the ratio $\Delta I / \Delta M$ is plotted against M, I standing for $\frac{g_i}{2} + \sum_{j=1}^{j=i-1} g_j$.

It is to be noted that the values of the refractive index increment ν for the 12 fractions are equal within the limits of measurement errors, which shows that by the fractioning procedure used, no separation of the macromolecules by their composition has occurred.

Table 2

Results concerning the molecular weights of the fractions

Fraction	M	g_i %
1	350,000	10.897
2	720,000	2.613
3	810,000	7.339
4	1,060,000	8.305
5	1,400,000	16.577
6	2,800,000	5.673
7	3,800,000	5.904
8	4,200,000	23.462
9	5,000,000	6.356
10	5,400,000	4.351
11	6,500,000	2.105
12	8,000,000	6.433

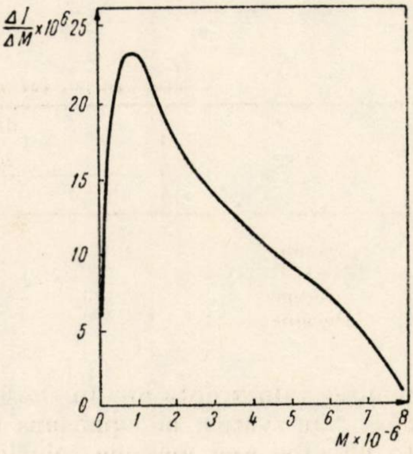


Fig. 2

CONCLUSIONS

In molecular weight determinations of the ethyl acrylate-methyl methacrylate copolymer, acetone and methyl ethyl ketone are very suitable solvents as they provide small values of the r ratio and sufficiently large values of the refractive index increments.

Taking into account the fact that the heterogeneity in composition varies in the same sense as the degree of conversion, it is to be expected that the heterogeneity of the copolymer studied by us will represent the highest value for a coypolmer of this composition, prepared in emulsion.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 473–480 (1966)

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES HEXATHIOCYANATOCHROM(III)-IONS. I

HEXATHIOCYANATOCHROMIATE DER DIACIDO-TETRAMMIN-KOBALT(III)-REIHE

RALUCA RIPAN, I. GĂNESCU und CS. VÁRHELYI

aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Universität „Babeş-Bolyai", Cluj

Eingegangen am 30. September 1965

Es wurden 22 neue Komplexsalze durch doppelte Umsetzung aus der wässerigen Lösung des $K_3[Cr(NCS)_6]$ und Diacido-tetrammin-Co(III)-salzen erhalten. Die thermische Stabilität dieser Verbindungen wurde auf thermogravimetrischem Wege untersucht.

Die von J. Roessler [1] entdeckte dreibasische Komplexsäure: $H_3[Cr(NCS)_6]$ ergibt mit Metallen eine Reihe von charakteristischen Komplexsalzen. Die Derivate der Alkali- und Erdalkalimetalle, wie $Li_3[Cr(NCS)_6]$, $Na_3[Cr(NCS)_6]$, $K_3[Cr(NCS)_6]$, $Ba_3[Cr(NCS)_6]_2$ [2–3] sind in Wasser leicht lösliche Verbindungen.

Die entsprechenden Salze einiger Übergangselemente, wie Ag, Tl, Pb, Hg, Bi, Cu sind auch wohl definierte, einheitliche, in Wasser wenig lösliche Substanzen, die auch analytisch, für die gravimetrische oder kolorimetrische Bestimmung der obenerwähnten Metalle anwendbar sind. [4–6] Es wurden auch einige ammoniumsalzähnliche Verbindungen mit heterocyklischen Basen erhalten, wie $[Pyridin.H]_3 . [Cr(NCS)_6]$, $[Chinolin.H]_3 . [Cr(NCS)_6]$. [7–8]

Die energetischen Faktoren des $[Cr(NCS)_6]^{-3}$-Ions sind für die Bildung schwerlöslicher Salze mit Komplexkationen vom Diacido-tetrammin-typus günstig. J. Brönsted und H. Pedersen [9] haben $[Co(NH_3)_4C_2O_4]_3\ [Cr(NCS)_6]$, P. Pfeiffer [10] die geometrischen Isomeren:

---

[1] J. Roessler, *Liebigs Ann. Chem.*, **141**, 189 (1867).

[2] H. Magnanini, *Gazz. chim. Ital.*, **25**, 373 (1895).

[3] A. Rosenheim und R. Cohn, *Z. anorg. Chem.*, **28**, 337 (1901).

[4] C. Mahr, *Z. anorg. Chem.*, **208**, 3137 (1932).

[5] F. P. Treadwell und C. Mahr, *Z. anorg. Chem.*, **92**, 127 (1915).

[6] P. Spacu, C. Gheorghiu und El. Antonescu, *Z. analyt. Chem.*, **174**, 81 (1960).

[7] A. Scagliarini und B. Tartarini, *Gazz. chim. Ital.*, **53**, 617 (1923).

[8] J. Brönsted und H. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **44**, 877 (1922).

[9] C. Gheorghiu und M. Stoica, *Anal. Univ. Buc. Ser. Şt. Nat.*, **41**, 55 (1963).

[10] P. Pfeiffer, *Liebigs Ann. Chem.*, **346**, 802 (1906).

1,2- und 1,6-$[Cr(en)_2(NCS)_2]_3$ $[Cr(NCS)_6]$, und später G. Spacu und G. Grecu[11-13] folgende Diacido-tetrammin-Co(III)-hexathiocyanatochromiate beschrieben:

1,2- und 1,6-$[Co(en)_2Cl_2]_3$ $[Cr(NCS)_6]$
1,2- und 1,6-$[Co(en)_2(NO_2)_2]_3$ $[Cr(NCS)_6]$
1,2- und 1,6-$[Co(en)_2(NCS)_2]_3$ $[Cr(NCS)_6]$ und
1,6-$[Co(en)_2Br_2]_3$ $[Cr(NCS)_6]$.

Alle diese Verbindungen sind in Wasser schwer lösliche, kristalline Niederschläge.

Wir haben systematisch doppelte Umsetzungsreaktionen in wässeriger Lösung mit vielen einwertigen Komplexkationen dieser Klasse und mit $K_3[Cr(NCS)_6]$ durchgeführt. Es ist uns gelungen einheitliche, mikrokristalline Niederschläge auch mit Kationen, die im allgemeinen sehr leicht lösliche, schwer umkristallisierbare Substanzen bilden, wie $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$, $[Co(en)_2CO_3]^+$, $[Co(en)_2SO_3]^+$, $[Co(en)_2$ Succinat$]^+$, $[Co(en)_2$ Maleinat$]^+$, $[Co(en)_2$ Phthalat$]^+$, usw. zu erhalten.

In dieser Arbeit beschreiben wir 22 neue Komplexverbindungen. Die dargestellten Hexathiocyanatochromiate sind unlöslich in apolaren Lösungsmitteln und lösen sich leicht in einigen stark polaren Lösungsmitteln.

Es ist bemerkenswert, daß von diesen Substanzen die mindeste Löslichkeit im Wasser bei den Bis-dimethylglyoximato-diamin-derivaten beobachtet wurde.

In den meisten Fällen wurden, neben den chemischen Untersuchungen, auch thermogravimetrische Analysen durchgeführt, und damit die thermischen Stabilitätsbereiche, die Zersetzungstemperaturen und die Endprodukte der Pyrolysenvorgänge festgestellt.

VERSUCHSTEIL

1) *$[Co(NH_3)_4CO_3]_3$ $[Cr(NCS)_6]\cdot 3H_2O$*

2,5 g $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3$ (10 mMol) werden in 50 ml Wasser gelöst und mit 3,0 g $K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$ in 100 ml Wasser behandelt. Nach kurzer Zeit fällt eine rotviolette, mikrokristalline Masse aus. Der Niederschlag wird auf einer Nutsche abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, dann bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet. Ausbeute: 1,9 g (54 % d. T.).

Analyse: *Gef.* 3 Co+Cr 22,73; S 18,62; H_2O 5,70
Aus $[Co(NH_3)_4CO_3]_3$ $[Cr(NCS)_6]\cdot 3H_2O$ (1015,7)
Ber. 3 Co+Cr 22,52; S 18,90; H_2O 5,32

2) *$[Co(en)_2CO_3]_3$ $[Cr(NCS)_6]\cdot H_2O$*

3,0 g $[Co(en)_2CO_3]NO_3$ (10 mMol) werden in 50 ml Wasser gelöst und mit 3,0 g $K_3[Cr(NCS)_6]$ (5 mMol) in 100 ml Wasser behandelt. Rotviolette, mikrokristalline Masse. Ausbeute 1,5 g (41 % d.T.)

---

[11] G. Spacu und G. Grecu, *Bul. Soc. Ştiinţe Cluj*, **5**, 422 (1930).
[12] G. Spacu und G. Grecu, *Bul. Soc. Ştiinţe Cluj*, **6**, 238 (1931).
[13] G. Spacu und G. Grecu, *Bul. Soc. Ştiinţe Cluj*, **7**, 13 (1932).
[14] S. M. Jörgensen, *Z. anorg. Chem.*, **11**, 416 (1896).

Analyse : *Gef.* 3 Co+Cr 20,22 ; S 17,00 ; H_2O 1,62
Aus $[Co(C_2H_8N_2)_2CO_3]_3\ [Cr(NCS)_6].H_2O$ (1135,3)
Ber. 3 Co+Cr 20,15 ; S 16,98 ; H_2O 1,60

3) $[Co(en)_2SO_3]_3\ [Cr(NCS)_6]$

3,0 g $[Co(en)_2SO_3]Cl$ [15] (10 mMol) werden in 50 ml Wasser gelöst und mit 3,0 g $K_3[Cr(NCS)_6].4H_2O$ in 100 ml Wasser vereinigt. Nach kurzer Zeit fällt eine gelbbraune mikrokristalline Masse aus. Die Substanz in Gegensatz zu den anderen Derivaten dieser Reihe, ist in Wasser löslich. Ausbeute : 1,3 g (35 % d.T.)

Analyse : *Gef.* 3 Co+Cr 19,31 ; S 23,63
Aus $[Co(C_2H_8N_2)_2SO_3]_3\ [Cr(NCS)_6]$ (1177,3)
Ber. 3 Co+Cr 19,43 ; S 23,91

4) $[Co(en)_2C_2O_4]_3\ [Cr(NCS)_6].4H_2O$

1,5 g $[Co(en)_2C_2O_4]Cl$ (5 mMol) werden in 100 ml Wasser gelöst und mit 5,9 g $K_3[Cr(NCS)_6].4H_2O$ in 200 ml Wasser behandelt. Es fällt sofort eine rotviolette, mikrokristalline Masse aus. Ausbeute : 1,85 g(84 % d.T.)

Analyse : *Gef.* 3 Co+Cr 17,65 ; N 19,85 ; H_2O 5,80
Aus $[Co(C_2H_8N_2)_2C_2O_4]_3\ [Cr(NCS)_6].4H_2O$ (1273,5)
Ber. 3 Co+Cr 17,93 ; N 19,80 ; H_2O 5,66

5) $[Co(en)_2 Phthalat]_3\ [Cr(NCS)_6]$

1,5 g $[Co(en)_2CO_3]Cl$ und 1,0 g Phthalsäure werden in 100 ml Wasser auf dem Wasserbade 2—3 Std. erwärmt, [16] dann mit Wasser auf 200 ml Volumen aufgefüllt und mit 5,9 g $K_3[Cr(NCS)_6].4H_2O$ in 100 ml Wasser behandelt. Es fällt nach kurzer Zeit eine violette mikrokristalline Masse aus. Ausbeute 1,4 g (58 % d.T.)

Analyse : *Gef.* 3 Co+Cr 15,82 ; N 17,18
Aus $[Co(C_2H_8N_2)_2C_6H_4(CO_2)_2]_3\ [Cr(NCS)_6]$ (1429,7)
Ber. 3 Co+Cr 16,00 ; N 17,63

6) $[Co(en)_2\ Maleinat]_3\ [Cr(NCS)_6]$

3,0 g $[Co(en)_2CO_3]Cl$ und 1,5 g Maleinsäure werden in 100 ml Wasser auf dem Wasserbade 2—3 Std. erwärmt, [16] dann mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt und mit 5,9 g $K_3[Cr(NCS)_6].$ $.4H_2O$ in 200 ml Wasser behandelt. Es fällt sofort eine violette, mikrokristalline Masse aus. Ausbeute : 3,0 g (71 % d.T.)

Analyse : *Gef.* 3 Co+Cr 17,78 ; S 15,08
Aus $[Co(C_2H_8N_2)_2(CHCO_2)_2]_3\ [Cr(NCS)_6]$ (1279,5)
Ber. 3 Co+Cr 17,88 ; S 15,04

7) $[Co(en)_2Succinat]_3\ [Cr(NCS)_6]$

Darstellung völlig analog der vorhergehend beschriebenen Verbindung unter Verwendung von 1,5 g Succinsäure für die Synthese. [16] Violette, mikrokristalline Fällung. Ausbeute : 2,2 g (52 % d.T.)

Analyse : *Ber.* 3 Co+Cr 17,74 ; S 15,01
Aus $[Co(C_2H_8N_2)_2(CH_2CO_2)_2]_3\ [Cr(NCS)_6]$ (1282,5)
Gef. 3 Co+Cr 17,94 ; S 14,96

---

[15] A. Werner, *Liebigs Ann. Chem.*, **386**, 1 (1912).

[16] J. Duff, *J. Chem. Soc.*, **119**, 385, 1982 (1921).

8) *1,6-*$[Co(Pyridin)_4\ Cl_2]_3\ [Cr(NCS)_6]$

Man löst 2,1 g 1,6-$[CoPy_4Cl_2]Cl$ (5 mMol)[17] in 200 ml Wasser und versetzt mit 3 g $K_3[Cr(NCS)_6].4H_2O$ in 200 ml Wasser. Grüne, mikrokristalline Substanz. Ausbeute: 2,9 g (96% d.T.)

Analyse: *Gef.* 3 Co+Cr 13,19; N 14,47
Aus $[Co(C_5H_5N)_4Cl_2]_3\ [Cr(NCS)_6]$ (1739,3)
Ber. 3 Co+Cr 13,15; N 14,49

9) $[Co(DH)_2(\beta\text{-}Picolin)_2]_3\ [Cr(NCS)_6]$

2,32 g Dimethylglyoxim (20 mMol) werden in 100 ml Äthanol unter Zugabe von 3,0 g β-Picolin (30 mMol) unter Rühren auf dem Wasserbad gelöst. 2,49 g $Co(CH_3-COO)_2.4H_2O$ (10 mMol) werden in 30 ml Wasser aufgelöst. Die Mischung beider Lösungen wird mit einem starken Luftstrom oxydiert.[18] Nach 3–4 Std. ist der Oxydationsprozeß völlig beendet. Die braune Flüssigkeit wird von Oxydationsnebenprodukten abfiltriert und mit Wasser auf 200 ml aufgefüllt. Diese Lösung wird mit 5,9 g $K_3[Cr(NCS)_6].4H_2O$ in 500 ml Wasser behandelt. Es fällt sofort eine hellbraune, mikrokristalline Masse aus. Ausbeute: 5,8 g (95% d.T.)

Analyse: *Gef.* 3 Co+Cr 12,58; S 10,88
Aus $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(C_5H_4N-CH_3)_2]_3\ [Cr(NCS)_6]$ (1826,7)
Ber. 3 Co+Cr 12,52; S 10,51

10) $[Co(DH)_2(\gamma\text{-}Picolin)_2]_3\ [Cr(NCS)_6]$

Darstellung völlig analog mit der des stellungsisomeren β-Picolin-Derivates. Brauner, mikrokristalliner Niederschlag. Ausbeute: 5,4 g (92% d.T.)

Analyse: *Gef.* 3 Co+Cr 12,43; S 10,53
Ber. 3 Co+Cr 12,52; S 10,51

11) $[Co(DH)_2(Pyridin)_2]_3\ [Cr(NCS)_6]$

Es wurden 10 mMol $[Co(DH)_2(Pyridin)_2]$-acetat aus 2,32 g Dimethylglyoxim, 2,49 g $Co(CH_3-COO)_2.4H_2O$ und 3 g Pyridin in 150 ml Äthanol 70% erhalten. Die hellbraune Lösung wird filtriert und mit 5,9 g $K_3[Cr(NCS)_6]$ in 500 ml Wasser versetzt. Sehr wenig lösliche, hellbraune, mikrokristalline Masse. Ausbeute: 5,2 g (90% d.T.)

Analyse: *Gef.* 3 Co+Cr 13,14; S 10,86
Aus $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(C_5H_5N)_2]_3\ [Cr(NCS)_6]$
Ber. 3 Co+Cr 13,15; S 11,06

12) $[Co(DH)_2(o\text{-}Phenetidin)_2]_3\ [Cr(NCS)_6]$

Es wurden 10 mMol $[Co(DH)_2(o\text{-Phenetidin})_2]$-acetat[19] in 150 ml 70 proz. Äthanol nach dem oben beschriebenen allgemeinen Verfahren hergestellt und mit 5,9 g $K_3[Cr(NCS)_6].4H_2O$ in 500 ml Wasser behandelt. Gelbbrauner, mikrokristalliner Niederschlag. Ausbeute 6,9 g (99% d.T.)

---

[17] A. Werner und A. Feenstra, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **39**, 1538 (1906).

[18] R. Ripan, Cs. Várhelyi und E. Kékedy, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **1962**, II. 89.

[19] R. Ripan, Cs. Várhelyi und B. Böhm, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **1962**, I. 77.

Analyse : *Gef.* 3 Co+Cr 10,69 ; N 16,63
Aus $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(C_2H_5O-C_6H_4-NH_2)_2]_3$ $[Cr(NCS)_6]$ (2091,02)
Ber. 3 Co+Cr 10,94 ; N 16,06

13) $[Co(DH)_2(\text{p-}Phenetidin)_2]_3$ $[Cr(NCS)_6]$

Darstellung völlig analog des entsprechenden stellungsisomeren *o*-Phenetidinsalzes. Gelbbraune, mikrokristalline Masse. Ausbeute : 6,95 g (99% d.T.)

Analyse : *Gef.* 3 Co+Cr 10,89 ; N 15,90
Ber. 3 Co+Cr 10,94 ; N 16,06

14) $[Co(DH)_2(\text{o-}Äthylanilin)_2]_3$ $[Cr(NCS)_6]$

Wird aus 10 mMol $[Co(DH)_2(o\text{-Äthyl-anilin})_2]$-acetat [20] in 200 ml 70 proz. Äthanol und 5,9 g $K_3[Cr(NCS)_6].4H_2O$ in 500 ml Wasser erhalten. Hellbraune, mikrokristalline Substanz. Ausbeute : 5,5 g (83% d.T.)

Analyse : *Gef.* 3 Co+Cr 11,38 ; N 16,40
Aus $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(C_2H_5-C_6H_4-NH_2)_2]_3$ $[Cr(NCS)_6]$ (1995)
Ber. 3 Co+Cr 11,45 ; N 16,82

15) $[Co(DH)_2(\text{p-}Äthyl\text{-}anilin)_2]_3$ $[Cr(NCS)_6]$

Für die doppelte Umsetzung benützt man in diesem Falle 10 mMol $[Co(DH)_2(p\text{-Äthyl-anilin})_2]$-acetat in 200 ml 70 proz. Äthanol. Gelbbrauner, mikrokristalliner Niederschlag. Ausbeute : 5,6 g (84,5 % d.T.)

Analyse : *Gef.* 3 Co+Cr 11,48 ; N 16,15
Ber. 3 Co+Cr 11,45 ; N 16,82

16) $[Co(DH)_2(\text{m-}Aminophenol)_2]_3$ $[Cr(NCS)_6]$

Wird aus 10 mMol $[Co(DH)_2(m\text{-Aminophenol})_2]$-acetat [20] in 250 ml 75 proz. Äthanol und aus 5,9 g $K_3[Cr(NCS)_6].4H_2O$ in 250 ml Wasser erhalten. Aggregate aus unregelmäßigen, braunen Prismen. Ausbeute : 1,6 g (25% d.T.).

Analyse : *Gef.* 3 Co+Cr 11,98 ; N 17,39
Aus $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2HO-C_6H_4-NH_2)_2]_3[Cr(NCS)_6]$ (1922,1)
Ber. 3 Co+Cr 11,92 ; N 17,49

17) $[Co(DH)_2(\beta\text{-}Naphthylamin)_2]_3$ $[Cr(NCS)_6]$

10 mMol $[Co(DH)_2(\beta\text{-Naphthylamin})_2]$-acetat in 250 ml 70 proz. Äthanol werden mit 5,9 g $K_3[Cr(NCS)_6].4H_2O$ in 150 ml 70 proz. Äthanol vereinigt. Braungelber, mikrokristalliner Niederschlag. Ausbeute : 6,8 g (96% d.T.)

Analyse : *Gef.* 3 Co+Cr 10,82 ; N 15,92
Aus $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(C_{10}H_7-NH_2)_2]_3$ $[Cr(NCS)_6]$ (2127)
Ber. 3 Co+Cr 10,75 ; N 15,88

18) $[Co(DH)_2(\text{m-}Cl\text{-}anilin)_2]_3$ $[Cr(NCS)_6]$

5 mMol $[Co(DH)_2$ $(m\text{-Cl-anilin})_2]$-acetat [21] in 100 ml 60 proz. Äthanol werden mit 3,0 g $K_3(Cr(NCS)_6]$ in 150 ml Wasser versetzt. Nach 5–6 Std. wird eine dunkelbraune, kristalline Masse abfiltriert. Kleine, unregelmäßige Kristallaggregate. Ausbeute : 1,6 g (83% d.T.)

---

[20] R. Ripan, Cs. Várhelyi und B. Böhm, *Stud. Univ. Babeș Bolyai, Chem.* **1963**, I. 115.

[21] A. V. Ablov, *Bull. Soc. chim. France*, **7**, 151 (1940).

Tabelle 1

Qualitative Löslichkeitsversuche mit den Hexathiocyanatochromiaten der Diacidotetrammin-Co(III)-reihe

Verbindung	Lösungsmittel											
	Aceton	Acethylaceton	Äthylacetat	H_2O	Dioxan	Dimethylformamid	Methanol	n-Pentanol	Benzylalkohol	Pyridin	CCl_4, $CHCl_3$	Benzol, n-Hexan
1,6-$[Co(en)_2Cl_2]_3A$*[13]	++	++	−	−	−	++	−	−	−	++	−	−
1,2-$[Co(en)_2Cl_2]_3A$[13]	++	++	−	−	−	++	−	−	−	++	−	−
1,2-$[Co(en)_2$-$(NCS)_2]._3A$[13]	+	+	−	−	−	++	−	−	−	++	−	−
$[Co(NH_3)_4CO_3]_3A$	+	+	+	+	−	+	−	−	−	++	−	−
$[Co(en)_2CO_3]_3A$	+	+	+	+	−	+	−	−	−	++	−	−
$[Co(en)_2SO_3]_3A$	−	+	−	+	−	+	−	−	−	+	−	−
$[Co(en)_2C_2O_4]_3A$	−	−	−	−	−	−	−	−	−	+	−	−
$[Co(en)_2$Phthalat$]_3A$	+	−	−	−	−	++	−	−	−	+	−	−
$[Co(en)_2$Maleinat$]_3A$	+	−	−	−	−	++	−	−	−	+	−	−
$[Co(en)_2$Succinat$]_3A$	+	−	+	−	−	+	−	−	−	+	−	−
$[Co(Py)_4Cl_2]_3A$	−	+	−	−	+	++	−	−	−	++	−	−
$[Co(DH)_2(\beta$-Pic$)_2]_3A$	+	++	−	−	+	++	+	−	+	++	−	−
$[Co(DH)_2(\gamma$-Pic$)_2]_3A$	++	+	−	−	+	++	+	−	+	++	−	−
$[Co(DH)_2(Py)_2]_3A$	−	−	−	−	−	−	−	−	−	+	−	−
$[Co(DH)_2$(*p*-Phenetidin$)_2]_3A$	++	++	+	−	−	++	++	−	++	++	−	−
$[Co(DH)_2$(*o*-Phenetidin$)_2]_3A$	++	++	+	−	+	++	+	−	++	++	−	−
$[Co(DH)_2$(*o*-Äthylanilin$)_2]_3A$	++	++	++	−	++	++	++	−	++	++	−	−
$[Co(DH)_2$(*p*-Äthylanilin$)_2]_3A$	+	+	+	−	+	++	+	−	+	++	−	−
$[Co(DH)_2$(*m*-Aminophenol$)_2]_3A$	++	++	++	−	+	++	+	−	++	++	−	−
$[Co(DH)_2(\beta$-Naphthylamin$)_2]_3A$	−	−	+	−	+	++	+	−	+	++	−	−
$Co(DH)_2$(*m*-Cl-anilin$)_2]_3A$	++	++	++	−	++	++	++	−	++	++	−	−
$[Co(DH)_2$(*o*-Cl-anilin$)_2]_3A$	++	++	++	−	++	++	++	−	++	++	−	−
$Co(DH)_2$(*m*-Br-anilin$)_2]_3A$	++	++	++	−	++	++	++	−	++	++	−	−
$[Co(DH)_2$(*p*-Br-anilin$)_2]_3A$	++	++	++	−	−	++	+	−	++	++	−	−

* „A" = $[Cr(NCS)_6]^{-3}$, „−" = unlöslich, „+" schwer löslich, „++" = leicht löslich

Analyse : *Gef.* 3 Co+Cr 11,44 ; N 16,96

Aus $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(Cl-C_6H_4-NH_2)_2]_3[Cr(NCS)_6]$ (2033,4)

Ber. 3 Co+Cr 11,25 ; N 16,53

19) $[Co(DH)_2(\text{o-}Cl\text{-}anilin)_2]_3[Cr(NCS)_6]$

Darstellung analog der vorhergehend beschriebenen Verbindung. Kristallaggregate aus sehr kleinen, braunen Prismen. Ausbeute : 1,3 g (84 % d. T.)

Analyse : *Gef.* 3 Co+Cr 11,59 ; N 16,16

Ber. 3 Co+Cr 11,25 ; N 16,53

20) $[Co(DH)_2(\text{p-}Cl\text{-}anilin)_2]_3[Cr(NCS)_6]$

0,60 g $[Co(DH)_2(p\text{-Cl-anilin})_2]Br$ [21] 1 mMol) werden in 50 ml Äthanol gelöst und mit 3 g $K_3[Cr(NCS)_6].4H_2O$ in 250 ml Wasser versetzt. Seidenglänzende, gelbe, kleine Nadeln. Ausbeute : 0,6 g (85 % d. T.)

Analyse : *Gef.* 3 Co+Cr 11,15 ; S 9,55

Ber. 3 Co+Cr 11,25 ; S 9,66

21) $[Co(DH)_2(\text{m-}Br\text{-}anilin)_2]_3[Cr(NCS)_6]$

5 mMol $[Co(DH)_2(m\text{-Br-anilin})_2]$-acetat [21] aus 1,15 g Dimethylglyoxim, 1,25 g $Co(CH_3-COO)_2.4H_2O$ und 2,8 g *m*-Br-anilin in 150 ml 70 proz. Äthanol werden mit 3,0 g $K_3(Cr\text{-}(NCS)_6].4H_2O$ in 150 ml Wasser versetzt. Kleine, dunkelbraune, unregelmäßige Kristalle.
Ausbeute : 2,4 g (62 % d. T.)

Analyse : *Gef.* 3 Co+Cr 9,91 ; N 14,16

Aus $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(Br-C_6H_4-NH_2)_2]_3[Cr(NCS)_6]$

Ber. 3 Co+Cr 9,94 ; N 14,60

22) $[Co(DH)_2(\text{p-}Br\text{-}anilin)_2]_3[Cr(NCS)_6]$

Darstellung analog der vorhergehend beschriebenen stellungsisomeren Verbindung. Gelbbraune, mikrokristalline Masse. Ausbeute 2,0 g (52 % d. T.)

Analyse : *Gef.* 3 Co+Cr 9,99 ; S 8,45

Ber. 3 Co+Cr 9,94 ; S 8,40

Die obenerwähnten Diacido-tetrammin-Co(III)-hexathiocyanatochromiate sind unlöslich in Benzol, Toluol, n-Hexan, Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform und in höheren aliphatischen Alkoholen. Die Carbonato- und Sulfitosalze sind wenig löslich in Wasser, die übrigen Salze sind unlöslich in diesem Lösungsmittel. Die Dimethylglyoximinkomplexe lösen sich in Methanol und Benzylalkohol. Die besten Lösungsmittel für diese Substanzen sind : Pyridin und Dimethylformamid.

12 Derivate der $H_3[Cr(NCS)_6]$-Säure wurden auch thermogravimetrisch untersucht. Die Pyrolysenkurven sind in Abb. 1 und 2 dargestellt.

Der Pyrolysenvorgang dieser Substanzen verläuft stufenweise unter Abgabe von Äthylendiamin, Dimethylglyoxim, organischen Amminen und unter teilweiser Oxydation der organischen Liganden. Wir konnten mit Hilfe der Pyrolysenkurven keine einheitlichen stöchiometrischen Abbauzwischenprodukte identifizieren. Die wasserfreien Substanzen sind bis 180–200° beständig.

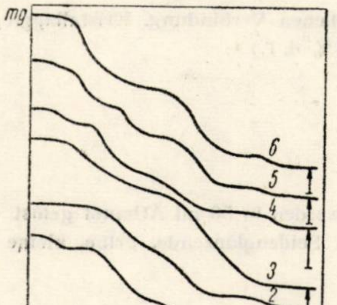


Abb. 1. — Die thermogravimetrischen Kurven der Hexathiocyanatochromiate :

1. 1,2-$[\mathrm{Co(en)_2Cl_2}]_3$ $[\mathrm{Cr(NCS)_6}]$;
2. 1,6-$[\mathrm{Co(en)_2Cl_2}]_3$ $[\mathrm{Cr(NCS)_6}]$;
3. $[\mathrm{Co(DH)_2}$-(β-Naphthylamin$)_2]_3$ $[\mathrm{Cr(NCS)_6}]$;
4. $[\mathrm{Co(en)_2(Oxalat)}]_3$ $[\mathrm{Cr(NCS)_6}]$;
5. $[\mathrm{Co(DH)_2}$(o-Äthyl-anilin$)_2]_3$ $[\mathrm{Cr(NCS)_6}]$;
6. $[\mathrm{Co(DH)_2}$(p-Äthyl-anilin$)_2]_3$ $[\mathrm{Cr(NCS)_6}]$.

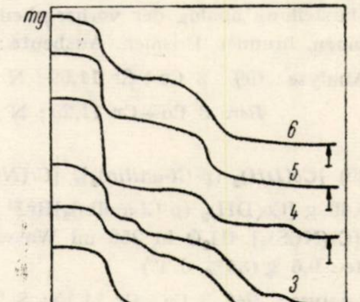


Abb. 2. — Die thermogravimetrischen Kurven der Hexathiocyanatochromiate :

1. $[\mathrm{Co(DH)_2}$(β-Picolin$)_2]_3$ $[\mathrm{Cr(NCS)_6}]$;
2. $[\mathrm{Co(DH)_2}$(γ-Picolin$)_2]_3$ $[\mathrm{Cr(NCS)_6}]$;
3. $[\mathrm{Co(DH)_2}$(o-Cl-anilin$)_2]_3$ $[\mathrm{Cr(NCS)_6}]$;
4. $[\mathrm{Co(DH)_2}$(m-Cl-anilin$)_2]_3$ $[\mathrm{Cr(NCS)_6}]$;
5. $[\mathrm{Co(DH)_2}$(p-Br-anilin$)_2[_3$ $[\mathrm{Cr(NCS)_6}]$;
6. $[\mathrm{Co(DH)_2}$(m-Br-anilin$)_2]_3$ $[\mathrm{Cr(NCS)_6}]$.

(die Heizungsgeschwindigkeit : 10°/Min.)

„↑" = das Gewicht des entstandenen $\mathrm{Co_3O_4+Cr_2O_3}$-Gemisches bei 900° in mg.

Der Pyrolysenrückstand bei 900° ist in allen Fällen ein stöchiometrisches Gemisch von $\mathrm{Co_3O_4} + 1/2\ \mathrm{Cr_2O_3}$.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 481–488 (1966)

L'ÉLECTRO-CONDUCTOMÉTRIE DU PROCESSUS D'HYDRATATION DES STRUCTURES VITREUSES

S. SOLACOLU, P. BALTĂ et C. HOFFMAN

Institut de Chimie Inorganique de l'Académie,
Bucarest

Reçu le 12 juin 1965

Dans cet ouvrage on présente l'appareil réalisé et la méthode de détermination de la variation de résistivité d'une suspension en eau, en fonction du temps. La méthode permet d'obtenir des informations intéressantes sur le processus de solubilisation de la substance étudiée et sur sa réactivité en comparaison avec d'autres substances. En appliquant cette méthode à l'étude du processus d'hydratation de la structure vitreuse, on a mis en évidence la relation qui existe entre la réactivité des ortho- et métasilicates alcalino-terreux en état vitreux et l'intensité du champ électrostatique (Z/a^2) des cations respectifs. Cette dépendance, ainsi que la plus grande réactivité des ortho-silicates en comparaison avec les métasilicates, sont interprétées en tenant compte des connaissances actuelles sur les structures vitreuses. On a étudié et démontré de façon concluante l'influence de la température à laquelle est effectuée la granulation sur la réactivité des laitiers synthétiques ayant la composition $CaO \cdot SiO_2$.

1. Les propriétés des structures vitreuses du système $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ forment l'objet des recherches poursuivies par une partie des auteurs.[1–4] Dans ce système sont compris, après leur composition, les laitiers de haut fourneau, produits largement utilisés dans l'industrie du ciment. Les laitiers granulés contiennent, comme on le sait, plus de 90% de phase vitreuse qui influence d'une façon déterminante leurs propriétés hydrauliques. La plus sûre méthode d'apprécier la valeur hydraulique est de préparer, à partir du laitier étudié, un liant similaire aux liants fabriqués des laitiers industriels et de déterminer ensuite les résistances mécaniques du liant hydraté. Une méthode simi-

---

[1] S. Solacolu et D. Totoescu, *Bul. ştiinţ. Acad. R.P.R., Sér. Şt. Tehn., Chim.*, **5**, 99 (1953).

[2] S. Solacolu, *Zement-Kalk-Gips*, **1958**, 125.

[3] S. Solacolu et P. Baltă, « Chimia fizică a electroliţilor topiţi », Buc., 1963, p. 141–152.

[4] S. Solacolu et P. Baltă, *Rev. Mater. Constr.*, Bucarest, **4**, 95 (1964).

laire, utilisée dans les travaux antérieurs, a permis d'obtenir des informations précieuses concernant l'influence de la composition sur les propriétés hydrauliques des laitiers et a mis en évidence le rôle essentiel des structures vitreuses. Puisque la détermination des résistances mécaniques des liants dure assez longtemps (28 jours) et la corrélation des résultats et des structures est assez difficile, on a considéré nécessaire d'utiliser parallèlement d'autres méthodes, éventuellement plus rapides, par lesquelles on pourrait obtenir des informations plus directes sur le mode d'intervention de la structure du laitier dans le processus de'hydratation.

En tenant compte du fait que le processus d'hydratation comprend, en general, comme phase initiale [5] un processus de solubilisation du liant dans l'eau, on a considéré utile d'étudier ce dernier processus, étroitement lié à la structure.

Parmi les nombreuses méthodes utilisées dans ce but, on a choisi la détermination de la variation dans le temps — de la conductivité électrique de la solution obtenue en agitant le liant avec de l'eau.

W. A. Fischer et H. von Ende [6] ont utilisé une méthode similaire en principe pour déterminer la basicité des laitiers. V. Velea et M. Matveev [7] ont appliqué cette méthode à l'étude du processus de solubilisation dans l'eau des verres binaires du système SiO_2-Li_2O, les résultats obtenus étant très intéressants.

J. Wuhrer et ses collaborateurs [8] ont étudié aussi, par la même méthode, l'influence des différents facteurs technologiques sur le processus d'hydratation de l'oxyde de calcium et ils ont obtenu des résultats concluants.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

2. Le schéma de l'installation utilisée est présenté dans la figure 1. Cette installation est constituée par un ballon de 100 ml, fermé par un bouchon en liège à travers lequel passent les électrodes en platine, un thermomètre et un tube en verre, pourvu d'un bouchon en verre rodé, par lequel on introduit l'eau et la substance pulvérisée. Le ballon est placé dans un thermostat en verre où l'on maintient la température de +25°. La suspension est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique. Pour mesurer la résistance on utilise un pont électronique. Dans le circuit de mesure on utilise une tension d'audio-fréquence (1 200 Hz) fournie par un générateur à tubes électroniques. De l'indicateur d'équilibre du pont dérive une tension proportionnelle à la résistance mesurée, dont la variation est enregistrée sur papier à l'aide d'un millivoltmètre enregistreur.

Les déterminations s'effectuent avec de l'eau bidistillée, dont la résistance électrique initiale est comprise entre 400 000 et 600 000 Ω. Puisque la résistance électrique initiale de l'eau bidistillée influence la valeur à l'équilibre, la résistance initiale est ramenée à la valeur de 300 000 Ω en introduisant dans l'eau des traces d'ions de Ca^{2+} (moins de 0,0002% $Ca(OH)_2$ provenant d'une solution saturée de $Ca(OH)_2$ dans l'eau).

---

[5] T. Teoreanu, *Bul. Inst. politeh. Bucarest*, **25**, 27 (1963).

[6] W. A. Fischer et H. von Ende, *Stahl u. Eisen*, **31**/I, 72 (1952).

[7] M. Matveev et V. Velea, *Z. priklad Khim.*, **33**, 34 (1960).

[8] J. Wuhrer, G. Radermacher et L. Zogar, *Zement-Kalk-Gips*, **1959**, 456.

L'échantillon à étudier est pulvérisé dans un mortier jusqu'à passer intégralement par le tamis à mailles de 0,06 mm. On introduit 0,5 g de substance pulvérisée dans le ballon.

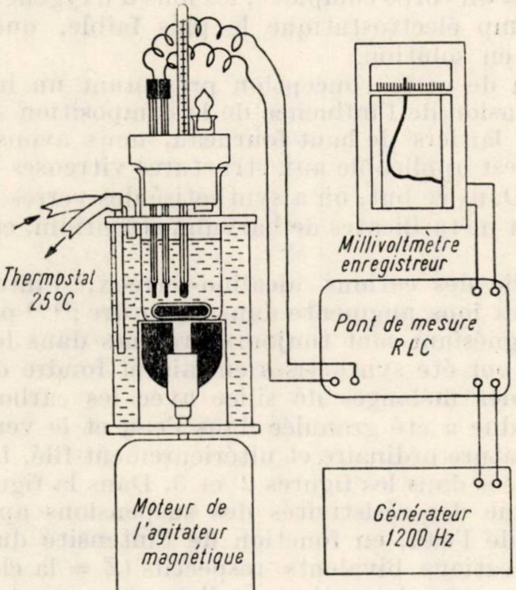


Fig. 1. — Le schéma de l'installation d'enregistrement automatique de la variation de conductivité des suspensions aqueuses dans le temps.

Après avoir terminé les opérations préparatoires on commence à agiter la suspension et on enregistre automatiquement la variation de la résistance. Les enregistrements sont interprétés à l'aide d'une courbe d'étalonnage. Les essais de reproductibilité ont montré que, sur les courbes enregistrées, les différences entre les déterminations effectuées avec le même matériel ne dépassent pas ±5%.

Cette méthode a été utilisée pour résoudre quelques problèmes concernant les structures vitreuses des laitiers. Une partie des résultats obtenus sont exposés dans les paragraphes suivants.

3. La solubilisation est considérée par quelques-uns des investigateurs[9] comme un processus de pénétration des protons de l'eau dans le réseau du corps solide. A cause de leurs petites dimensions et du champ électrostatique intense, ceux-ci pénètrent dans l'enveloppe électronique des ions d'oxygène, en déterminant une forte polarisation de ces ions et par conséquent la rupture d'une partie des liaisons qui les retiennent

---

[9] W. A. Weyl, *Silicates Industriels*, **1958**, 662.

dans le réseau. Les protons réagissent d'autant plus aisément avec les ions d'oxygène qu'ils sont plus facilement polarisables. Mais la capacité de polarisation des ions d'oxygène dépend de l'intensité du champ électrostatique des cations auxquels ils sont liés. Par conséquent, les protons « choisiront », dans un corps complexe, les ions d'oxygène liés aux cations possédant le champ électrostatique le plus faible, qui entreront donc plus rapidement en solution.

L'utilisation de cette conception présentant un intérêt particulier pour la compréhension de l'influence de la composition sur les propriétés hydrauliques des laitiers de haut fourneau, nous avons considéré utile de vérifier si elle est applicable aux structures vitreuses du type existant dans les laitiers. Dans ce but, on a synthétisé des verres ayant la composition des ortho- et métasilicates de baryum, strontium, calcium et magnésium.

Dans la série des cations alcalino-terreux, l'intensité du champ électrostatique des ions augmente dans cet ordre ;[10,11] parmi ces ions, le calcium et le magnésium sont toujours présents dans les laitiers industriels. Les verres ont été synthétisés en faisant fondre dans une flamme oxyacetylénique des mélanges de silice avec les carbonates respectifs. La substance fondue a été granulée dans l'eau et le verre obtenu a été séché à la température ordinaire et ultérieurement filé. Les courbes obtenues sont présentées dans les figures 2 et 3. Dans la figure 4 a été représenté le logarithme des résistivités des suspensions après deux heures d'agitation avec de l'eau, en fonction de l'intensité du champ électrostatique Z/a^2 des cations bivalents respectifs (Z = la charge du cation, et a = la distance entre le cation et l'oxygène, en Å). Le diagramme met en évidence la dépendance linéaire des deux grandeurs, suggerant l'existence d'une relation de la forme :

$$\rho = C \exp^{Z/a^2}$$

Le rôle important du champ électrostatique des cations dans le processus de solubilisation, confirmé par les données exposées plus haut, permet de comprendre plus profondément les résultats obtenus dans les ouvrages antérieurs [1, 2, 12] qui ont mis en évidence le fait que les laitiers contenant du magnésium sont moins actifs du point de vue hydraulique que ceux à calcium.

4. Les diagrammes présentés plus haut indiquent une différence sensible entre la réactivité des structures vitreuses correspondant aux métasilicates et orthosilicates, ces dernières étant plus solubles.

Dans la figure 5 on présente sur le même diagramme les courbes correspondant aux verres ayant la composition $CaO.SiO_2$; $3CaO.2SiO_2$ et $2CaO.SiO_2$.

L'augmentation de la réactivité en même temps que l'augmentation de la concentration des cations bivalents dans la structure peut

---

[10] A. Dietzel, *Zeitschr. Electrochem.*, **48**, 9 (1942).

[11] P. Beyersdorfer, « Glashüttenkunde », Leipzig, 1964, p. 56–57.

[12] P. Baltă, « Thèse », Bucarest, 1959.

être comprise si on tient compte du fait que la structure, pratiquement sans défaut, du verre de silice (à cause de la force des liaisons Si—O—Si) se désagrège graduellement par l'entrée des cations bivalents qui jouent le rôle de centres d'asymétrie (de défauts).[13] A cause de la grande différence entre le champ électrostatique intense du Si^{4+} (1,57) et celui par

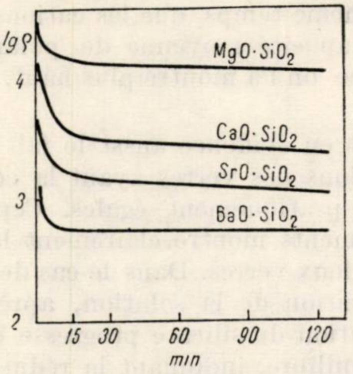


Fig. 2. — La variation du logarithme de la résistivité des suspensions aqueuses des verres ayant la composition des métasilicates alcalino-terreux.

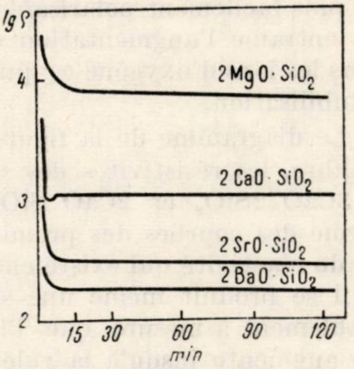


Fig. 3. — La variation du logarithme de la résistivité des suspensions aqueuses des verres ayant la composition des orthosilicates alcalino-terreux.

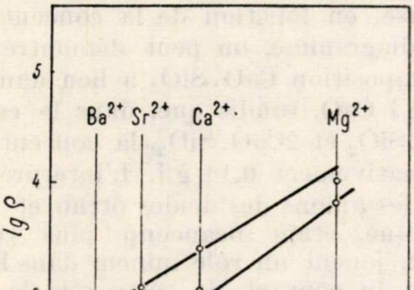


Fig. 4. — La dépendance du logarithme de la résistivité des suspensions aqueuses des verres ayant la composition des ortho- et métasilicates, après deux heures d'agitation, en fonction de l'intensité du champ électrostatique Z/a^2 des cations respectifs.

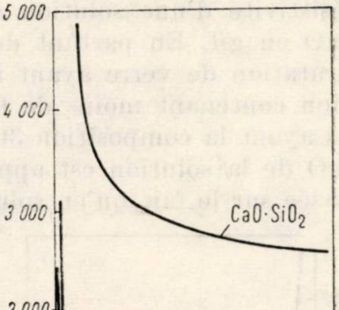


Fig. 5. — La variation de résistivité des suspensions aqueuses des verres ayant la composition des silicates de calcium, en fonction du temps.

---

[13] W. A. Weyl, *Central Glass Ceramic Research Institute Bulletin, India*, **57** (1961).

exemple, du Ca^{2+} (0,33), dans la liaison Si—O—Ca l'ion d'oxygène est fortement polarisé par le silicium, ce qui a pour effet l'affaiblissement de quelques-unes des liaisons voisines. L'introduction des ions d'oxygène, plus facilement polarisables, en même temps que les cations bivalents, entraîne l'augmentation de la capacité moyenne de polarisation de tous les ions d'oxygène ce qui, comme on l'a montré plus haut, facilite la solubilisation.

Le diagramme de la figure 5 met en évidence aussi le fait que, à l'équilibre, les résistivités des suspensions des verres ayant la composition $3CaO.2SiO_2$ et $2CaO.SiO_2$ sont pratiquement égales. Cependant la forme des courbes des premiers moments montre clairement la différence de réactivité qui existe entre les deux verres. Dans le cas de $2CaO.SiO_2$ il se produit même une sursaturation de la solution, après quoi, probablement à mesure que l'hydratation du silicate progresse la résistance augmente jusqu'à la valeur d'équilibre, indiquant la réduction de la concentration des ions de Ca^{2+} dans la solution.

La relation qui existe entre la résistance électrique de la suspension et la concentration des ions de calcium dans la solution peut être appréciée à l'aide du diagramme de la fig. 6 qui représente la variation de résistivité d'une solution aqueuse, en fonction de la concentration de CaO en g/l. En partant de ce diagramme, on peut démontrer que l'hydratation de verre ayant la composition $CaO.SiO_2$ a lieu dans une solution contenant moins de 0,05 g/l CaO, tandis que, dans le cas des verres ayant la composition $3CaO.2SiO_2$ et $2CaO.SiO_2$, la concentration en CaO de la solution est approximativement 0,14 g/l. L'interprétation est basée sur le fait qu'en solution les anions des acides ortho et métasilicique, étant beaucoup plus volumineux, jouent un rôle mineur dans la conduite du courant, de sorte que la résistance mesurée est pratiquement déterminée seulement par les cations Ca^{2+}. Ces constatations soulèvent de nouveaux problèmes concernant l'hydratation des silicates de calcium.

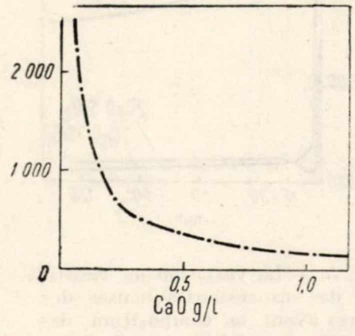


Fig. 6. — La variation de la résistivité de la solution de CaO dans l'eau, en fonction de la concentration.

5. Dans une étude plus approfondie commencée par les auteurs de cet article, la méthode décrite est utilisée pour mettre en évidence les différences de structure qui existent entre les laitiers granulés obtenus à des températures différentes. On présente les résultats obtenus avec un laitier synthétique ayant la composition $CaO.SiO_2$. Des échantillons ayant la même composition ont été fondus dans un four Tammann, portés à 1 600° 1 700° et respectivement 1 800° et ensuite granulés en les versant rapidement dans l'eau.

Les courbes de la variation de la résistivité en temps, pour les suspensions des échantillons respectifs sont présentées dans la figure 7. Elles mettent en évidence le fait que la solubilité des échantillons augmente à mesure que la température à laquelle a eu lieu la granulation est plus élevée. Les résultats confirment les dates obtenues dans le passé par les technologues, c'est-à-dire que les propriétés hydrauliques sont influencées par la température à laquelle est effectuée la granulation. Les études ultérieures vont établir si la variation des propriétés est due aux modifications dans la structure du réseau vitreux — la modification des distances inter-atomiques ou du degré d'ordination — ou s'il s'agit de transformations de macrostructure. Il est cependant évident que les variations des propriétés en fonction de la température de granulation ne sauraient être expliquées seulement par la présence ou l'absence des oxydes de fer ou de manganèse et du soufre, en fonction du régime de travail du haut fourneau (« à chaud » ou « à froid ») ainsi qu'on essayait de le faire jusqu'a présent. [12,14]

Sur le même diagramme de la figure 7 a été tracée aussi la courbe correspondant au laitier fondu dans la flamme oxy-acétylénique. Sa position intermédiaire pourrait être à présent expliquée, par ce que, dans la flamme, les gouttes de substance fondue se détachent de la baguette des matières premières et tombent à l'eau avant d'avoir eu le temps d'arriver à la température de la flamme. La viscosité à laquelle ce processus a été possible correspondait, probablement, à une température située entre 1 600 et 1 700°, ce qui n'est pas très surprenant en tenant compte du fait que le verre $CaO.SiO_2$ fond à 1 500°.

6. L'ouvrage présenté met en évidence les conclusions suivantes :

— La détermination de la variation en temps de la résistivité d'une suspension dans l'eau permet d'obtenir des informations intéressantes concernant le processus de solubilisation de la substance étudiée, ainsi que sur sa réactivité en comparaison avec d'autres substances.

— Par la méthode décrite on a pu mettre en évidence la relation qui existe entre la réactivité des structures vitreuses des ortho- et métasilicates alcalino-terreux

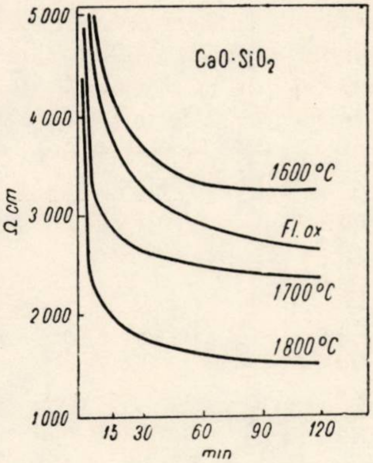


Fig. 7. — La variation de la résistivité des suspensions aqueuses des verres ayant la composition $CaO.SiO_2$, fondus et granulés à de températures différentes, en fonction du temps.

---

[14] L. Blondiau, *Silicates Industriels*, **1951**, 4.

et l'intensité du champ électrostatique Z/a^2. Cette dépendance, ainsi que la plus grande réactivité des orthosilicates en comparaison avec les métasilicates, est interprétée en tenant compte des connaissances actuelles sur les structures vitreuses.

— On a étudié et démontré de façon concluante l'influence de la température à laquelle est effectuée la granulation sur la réactivité des laitiers synthétiques ayant la composition $CaO \cdot SiO_2$.

Revue Roumaine de Chimie, 11, 489–495 (1966)

ON THE ELECTRONIC SPECTRA OF PRASEO SALTS

C. I. LEPĂDATU

Institute of Inorganic Chemistry of the Academy of the
Socialist Republic of Romania, Bucharest

Received September 11, 1965

The electronic spectra of praseo salts in the M.O. representation are interpreted. It is shown that a sensible representation both for the nearly-octahedral and for nearly-quadratic situations are obtained if the eigenfunctions and the electrostatic matrices of the ligand field are calculated assuming the tetragonal symmetry.

The praseo salts of general formula *trans*- $[Co(III)N_4X_2]$ where X may be halides or pseudohalides, constitute a classic example of *trans*-isomers which differ appreciably from the corresponding *cis*-isomers with regard to their optical properties. Thus, in praseo salts there are three absorption bands in the visible range of the spectrum at 16,000; 22,000 and 26,000 cm^{-1} ascribed to spin allowed transitions, while the violeo salts present in the same range only two bands at 20,000 and 28,000 cm^{-1}.

Many electronic spectra of these isomers have been recorded by M. Linhard and M. Z. Weigel [1] and are tabulated in different books and articles. [1–4]

Also, the praseo salts own an interesting optical dichroism as resulting from the studies carried out by S. Yamada *et al*, [5] while the violeo salts do not present this phenomenon. The circular dichroism has been studied [6–8] for the diacidobis (l-propylendiamine)Co(III) complex.

The first theoretical interpretation of the electronic spectra of praseo and violeo salts has been given in the crystalline field image by making use of a perturbational method. [3a,9,10] This method is based on the idea that these isomers may be regarded as having an octahedral symmetry and the deviations produced by the inequality between the chemical bonds in the *trans*- or the *cis*-isomer may be usually treated as perturbations.

---

[1] M. Linhard and M. Z. Weigel, *Z. anorg. Chem.*, **264**, 321 (1951); **271**, 101 (1953); **267**, 113 (1951).

[2] C. K. Jorgensen, "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes", Pergamon Press, Oxford, 1962.

[3] a) R. A. D. Wentworth and T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, **4**, 709 (1965); b) R. A. D. Wentworth and T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, **4**, 1225 (1965).

[4] F. Basolo, C. J. Ballhausen and J. Bjerrum, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 810 (1955).

[5] S. Yamada, A. Nakahara, Y. Shimura and T. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 222 (1955).

[6] J. P. Mathieu, *Ann. Physique*, **19**, 335 (1944).

[7] J. H. Dunlop and R. D. Gillard, *Mol. Phys.*, **7**, 493 (1964); **9**, 299 (1965).

[8] R. A. D. Wentworth and T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, **4**, 202 (1965).

Studies made in the same way, but in M.O. representation [9,11,12,3b] lead to similar conclusions, as in the crystalline field picture.

The electronic levels obtained assuming an octahedral environment are strongly split in praseo salts, while in violeo salts the splittings are practically negligible.

The three absorption bands appearing in praseo salts, have been assigned, as follows (cm^{-1}) :

$^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ 16,000 ; $^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ 22,000 and $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g}$; ^1E_g 26,000.

This assignment is confirmed, at least with regard to the symmetry classes, by the optical dichroism studies. This phenomenon has been explained by C. J. Ballhausen, W. Moffitt [10] and H. Yamatera, [9] assuming a vibronic coupling, and is presumably correct.

With regard to the absorption at 26,000 cm^{-1}, there is some uncertainity, whether it is caused by two unresolved transitions [3,8] or not.

In this article, we attempt to give a new reasonable interpretation of the electronic spectra of praseo salts, able to explain both the optical and circular dichroism. As we shall see, a "quadratic" representation, should also give a reasonable explanation of the electronic spectra of tetragonal compounds, when the covalency difference between the chemical bonds do not allow a perturbational calculation.

Indeed, for the *trans*- $[\mathrm{Ma_4b_2}]$ complexes with tetragonal environment there are two possible ways to apply the ligand field theory :

Considering the kind of compounds as having an octahedral symmetry, the deviations produced by the inequalities between the chemical bonds M — a and M — b may be usually treated as perturbations. This procedure indicated in the introduction is valid when the difference in covalency between the chemical bonds is not too appreciable.

Obviously, there is a borderline case, when the difference in covalency is great in such a manner, that a perturbational method as related above, becomes inapplicable. In this case, the eigenfunctions and all the electrostatic matrices of the ligand field must be constructed according to the real symmetry. This procedure has been described in a previous work [13] using an orbital pattern as deriving from the simple M.O. interpretation.

It is reasonable to interpret the electronic spectrum of *trans*-$[\mathrm{Co(III)N_4Cl_2}]$ using the procedure outlined above, since the appreciable difference in covalency between the chemical bonds made unrealistic all perturbational calculations described in introduction.

---

[9] H. Yamatera, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 95 (1958).

[10] C. J. Ballhausen and W. Moffitt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 178 (1956).

[11] J. S. Griffith and L. Orgel, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4981.

[12] Donald S. McClure in "Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds" edited by S. Kirschner, Mc.Millan Comp., New York, 1961, p. 498.

[13] C. I. Lepădatu, *Rev. Roum. Chim.*, **10**, 1093 (1965).

Indeed, N and Cl are far enough in the spectrochemical series, [2] where a gradual increase in covalency of bonds with arranged ligands is generally observed.

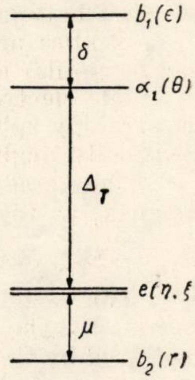


Fig. 1

Figure 1 shows the orbital pattern, where “Δ”$_T$ represents the orbital energy.

Here, “δ” is due to the difference in “σ” -antibonding and “μ” in “π” - antibonding effect respectively (for details see reference 12).

This scheme is valid in praseo salts, since the nitrogen splits the d-orbitals more than the chloride, but the last ion exerts a more stronger “π”-antibonding effect than the nitrogen atom. [14]

As to the orbital energy, we must note the theoretical results obtained by C. K. Jorgensen and co-workers. [15–20] The authors have shown that applying the so-called Angular Overlap Model (or briefly Ξ^2 Model), the energies of the metal orbitals may be expressed in terms of radial parameters describing the “σ” and “π” - antibonding (bonding) effects. This treatment is very advantageous, as it allows the transferability of these parameters to different complexes (irrespective of their symmetries or coordination numbers) with common ligands placed at the same internuclear distance.

The authors find the additivity property of these parameters, introducing the concept of holohedrized symmetry. [17,18]

As regards the *trans*-isomers, it is found [18] that the contribution from two ligands which are *trans* to each other may be expressed as a sum contribution from each of them.

For simplicity, in our problem we do not follow this way, and consider the orbital energies “given” as the fitting parameters shown in figure 1.

In the following, we attempt only to calculate the Slater-Condon energies and the electrostatic matrices, in order to find the energy system valid in praseo salts.

If we are working in one-electron approximation, taking into account the transformation properties of the angular parts from θ, ε,

---

[14] J. S. Griffith, “The Theory of Transition-Metal Ions”, University Press, Cambridge, 1961.

[15] C. K. Jorgensen, R. Pappalardo and H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1422 (1963).

[16] C. K. Jorgensen and H. Schmidtke, *Z. phys. Chem.*, (neue Folge), **38**, 118 (1963).

[17] C. K. Jorgensen “Orbitales moleculaires dans les chromophores minéraux et les paramètres angulaires Ξ^2 de liaison covalente”, CERI-TIC-P 93, (Preprint).

[18] C. E. Schäffer and C. K. Jorgensen, *Dan. Mat. fys. Medd.*, **34**, 3 (1965).

[19] P. Day and C. K. Jorgensen, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 6226.

[20] C. E. Schäffer and C. K. Jorgensen, *Mol. Phys.*, **9**, 401 (1965).

ζ, ξ and η orbitals under D_{4h} group the following eigenfunctions may be obtained :

$$\begin{array}{ll}
e^4b_2^2\,({}^1A_{1g}) & \eta^2\,\xi^2\zeta^2 \\[2ex]
e^4b_2a_1\,({}^1B_{2g}) & \dfrac{1}{\sqrt{2}}\,(\eta^2\,\xi^2\zeta^+\theta^- - \eta^2\,\xi^2\,\zeta^-\theta^+) \\[2ex]
e^4b_2b_1\,({}^1A_{2g}) & \dfrac{1}{\sqrt{2}}\,(\eta^2\xi^2\zeta^+\varepsilon^- - \eta^2\xi^2\zeta^-\varepsilon^+) \\[2ex]
e^3b_2^2a_1\,(a^1E_g) & \left\{\begin{array}{l} \dfrac{1}{\sqrt{2}}\,(\eta^2\,\xi^+\zeta^2\theta^- - \eta^2\,\xi^-\zeta^2\theta^+) \\[2ex] \dfrac{1}{\sqrt{2}}\,(\eta^+\,\xi^2\zeta^2\theta^- - \eta^-\,\xi^2\zeta^2\theta^+) \end{array}\right. \\[6ex]
e^3b_2^2\,b_1\,(b^1E_g) & \left\{\begin{array}{l} \dfrac{1}{\sqrt{2}}\,(\eta^2\,\xi^+\zeta^2\varepsilon^- - \eta^2\,\xi^-\zeta^2\varepsilon^+) \\[2ex] \dfrac{1}{\sqrt{2}}\,(\eta^+\,\xi^2\zeta^2\varepsilon^- - \eta^-\,\xi^2\zeta^2\varepsilon^+). \end{array}\right.
\end{array}$$

The electrostatic matrices of the ligand field expressed in terms of Racah parameters, are of the form :

${}^1E_g$	$e^3b_2^2a_1\ (a^1E_g)$	$e^3b_2^2b_1\ (b^1Eg)$
$a^1\,E_g$	$15\,A - 26\,B + 14\,C + \Delta_T$	$-\sqrt{3\,B}$
$b^1\,E_g$	$-\sqrt{3\,B}$	$15\,A - 18\,B + 14\,C + \Delta_T + \delta$

$$e^4b_2^2\,({}^1A_{1g}) = 15A - 30B + 15C$$

$$e^4b_2b_1\,({}^1A_{2g}) = 15A - 30B + 14C + \Delta_T + \delta + \mu$$

$$e^4b_2a_1\,({}^1B_{2g}) = 15A - 14B + 14C + \Delta_T + \mu.$$

Here, we have in fact calculated only the first terms, neglecting the configuration interactions with other higher excited states.

We have also renounced the baricentre rule (in M.O. representation it is not respected [2]), the distances between the levels remaining inaltered.

Solving the secular determinant, the excited levels may be easily found as lying at

$$\begin{array}{ll} {}^1A_{2g} & \Delta_T + \delta \quad + \mu \quad - C \\ a^1E_g & \Delta_T + 8B + \dfrac{\delta}{2} - \sqrt{\left(4B + \dfrac{\delta}{2}\right)^2 + 3B^2} - C \\ b^1E_g & \Delta_T + 8B + \dfrac{\delta}{2} + \sqrt{\left(4B + \dfrac{\delta}{2}\right)^2 + 3B^2} - C \\ {}^1B_{2g} & \Delta_T + 16B + \mu - C, \end{array}$$

above the ground term ${}^1A_{1g}$.

The relative positions of these terms are strongly dependent on the values taken by the "δ" and "μ" parameters. Thus, the variation of the lower ${}^1A_{2g}$ and a^1E_g levels as increasing of "δ" parameter, assuming that Δ"$_T$" remains unchanged ($\mu \approx 0$), is given in figure 2.

At $\delta = 4B$, there is a cross-over point, for $\delta > 4B$, a^1E_g becomes the lowest excited level.

Since "δ" and "μ" take high values, the a^1E_g level will always be lower than the ${}^1A_{2g}$ level. Therefore, the order of the first excited levels, is $a^1E_g < {}^1A_{2g}$, the same as that found from optical and circular dichroism.

In the following, we shall analyse only these two levels. It is observed that $\dfrac{\delta}{2} - \sqrt{\left(4B + \dfrac{\delta}{2}\right)^2 + 3B^2}$ has for different values of $\dfrac{\delta}{2}$ (expressed in B cm^{-1}), a constant value of about $-$ 4.2B. Assuming [14] that $\dfrac{C}{B} = 4$, the energy of a^1E_g level will be equal to the Δ_T represented in figure 1.

As regards $\Delta_T + \delta + \mu$, this term may be considered as being equal to the orbital energy Δ_0 in [Ma$_6$]. This fact is perfectly valid in the Angular Overlap Model (ref. 20, p. 411).

Therefore, the first two transitions will be, as follows:

$${}^1A_{1g} \to a^1E_g \qquad \Delta_T \text{ or } \Delta_0 - (\delta + \mu)$$

$${}^1A_{1g} \to {}^1A_{2g} \qquad \Delta_T + \delta + \mu \text{ or } \Delta_0.$$

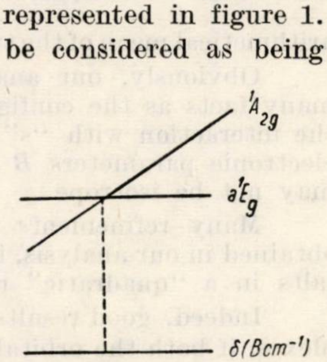


Fig. 2

It may be concluded that the second transition in *trans*-[Ma$_4$b$_2$] is approximately equal to the first spin allowed transition in [Ma$_6$]. This conclusion is identical with the observation made by M. Linhard and M. Weigel [1,3,8], that the second absorption band in *trans*-[Co(NH$_3$)$_4$L$_2$] has approximately the same energy as the first spin allowed transition in Co(NH$_3$)$_6^{3+}$.

This regularity is also valid for *trans*-[Co en$_2$X$_2$] where X = F, Cl, Br, H$_2$O. Indeed, in these compounds, the second band is placed at $\sim 22{,}500$ cm^{-1}, practically unchanged in this series.

With regard to the first transitions, a particular observation is that Δ_T values may be arranged in the same order as in the spectrochemical series :

Δ_T cm^{-1} : 15,210 < 16,120 < 17,200 < 18,200 [Co en$_2$X$_2$] where X : Br < Cl < F < H$_2$O.

With regard to the third absorption at 26,000 cm^{-1}, there is some uncertainity either it is caused by two unresolved transitions, or one of them is obscured by the charge transfer bands occurring in the near ultraviolet.

For *trans*-Co(1-propylendiamine)$_2$Cl$_2^+$, in the circular dichroism there is a weak negative shoulder at about 24,000 cm^{-1}, which can be partially obscured by the positive band from ultraviolet. It cannot be decided [8] whether this shoulder is due to the ^1E_g level, possible taking into account the magnetic selection rules — or it is due to the $^1B_{2g}$ level made active by spin orbit coupling. [8] However, the interpretations of optical dicroism, [9,10] show that the absorption at 26,000 cm^{-1} must contain an electric allowed transition to a ^1E_g level.

Since $\dfrac{\delta}{2} - \sqrt{\left(4B + \dfrac{\delta}{2}\right)^2 + 3B^2} \approx -4.2B$, both transitions lie at :

$$^1A_{1g} \rightarrow b^1E_g \;\; \Delta_T + 12.2B + \delta - C$$

$$^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g} \;\; \Delta_T + 16B + \mu - C.$$

Assuming that the absorption at 26,000 cm^{-1} is formed from both unresolved transitions, with Δ_T, $\delta + \mu$, $\dfrac{C}{B} = 4$, previously indicated, the arithmetical mean of the two transitions is approximately of 25,000 cm^{-1}.

Obviously, our analysis is much simplified, because it neglects many facts as the configuration interaction with higher excited levels, the interaction with "s" and "p"-metal orbitals etc. Also, the interelectronic parameters B and C in the *trans*-hexacoordinated complexes may not be isotrope.

Many refinements are possible, but the most important result obtained in our analysis, is the possibility to explain the spectra of praseo salts in a "quadratic" representation.

Indeed, good results are also obtained for *trans*-[Cr(III)a$_4$b$_2$] complexes, if both the orbital and the Slater-Condon energies are evaluated according to the tetragonal symmetry. [13]

Whether for the complexes herein considered it is better to apply an "octahedral perturbed" representation, or it is better to calculate all eigenfunctions and electrostatic matrices in a "quadratic" representation, we cannot decide.

However, and this was in fact the object of the present paper, it is clearly seen that the ligand field theory (in its M.O. image), irrespective of the considered representation, is able to give satisfactory explanations, allowing the evidence of some regularities experimentally verified.

The author wishes to express his thanks to Dr. Chr. Klixbüll Jorgensen, of the Cyanamid European Research Institute, Cologny (Geneva), for helpful observations and kindness in supplying information about his researches.

However, and this was in fact the object of the present paper, it is clearly seen that the ligand field theory (in its M.O. images), irrespective of the [illegible] representation, is able to give satisfactory explanations, allowing the [illegible] of some reproducible experimentally verified.

The author wishes to express his thanks to Dr. [illegible] of the [illegible] Research Institute, [illegible] for helpful observations and kindness in supplying information about [illegible].

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 497–502 (1966)

DI-NIOXIM-DINITRO-KOBALTIATE

CS. VÁRHELYI, L. SZOTYORI und I. EDLER

vom Lehrstuhl für Anorganische Chemie und vom Lehrstuhl für Organische Chemie an der Chemischen Fakultät der Universität Babeş-Bolyai, Cluj

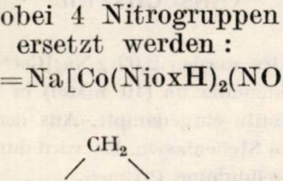
Eingegangen am 2. September 1965

Es wurde eine neue monobasische Komplexsäure: $H[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$ aus $Na_3[Co(NO_2)_6]$ und 1,2-Cyclohexandiondioxim (Nioxim) dargestellt. Die Gewinnung einer Reihe von Salzen mit Metallkationen (Tl^+, Ag^+, Hg^{++}) und mit Komplexkationen 1,2- und 1,6-$[Co(en)_2Cl_2]^+$, $[Co(Py)_4Cl_2]^+$ 1,6-$[Co(en)_2Br_2]^+$, $[Co(DH)_2(Amin)_2]^+$ bestätigt die Zusammensetzung der obenerwähnten Säure. Für die Klärung einiger Strukturfragen wurden auch spektrophotometrische Untersuchungen in den UV- und IR-Bereichen des Spektrums durchgeführt.

In einer früheren Vormitteilung [1] haben wir über die Bildung einer Reihe von Kobalt(III)-komplexverbindungen berichtet durch Wechselwirkung von Kobalt(III)-amminkomplexen mit alicyclischen α-Dioximen, oder bei der Luftoxydation einer Lösung von Kobalt(II)-salzen und alicyclischen Dioximen in Gegenwart von aromatischen und heterocyclischen Aminen.

In dieser Arbeit beschreiben wir eine neue monobasische Komplexsäure, $H[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$, deren Natriumsalz aus Natriumhexanitrocobaltiat durch Wechselwirkung mit 1,2-Cyclohexandiondioxim entsteht. Aus dem Natriumsalz $Na[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$ kann man die freie Säure und die übrigen Salze durch doppelte Umsetzung herstellen. Für die Darstellung des Natriumsalzes erwärmt man das $Na_3[Co(NO_2)_6]$ mit 1,2-Cyclohexandiondioxim im Molarverhältnis 1 : 2, in verdünnter äthanolischer Lösung, wobei 4 Nitrogruppen durch 2 Oximreste nach der folgenden Gleichung ersetzt werden:

$Na_3[Co(NO_2)_6]+2NioxH_2=Na[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]+2NaNO_2+2HNO_2$ wo „Niox H"



---

[1] Cs. Várhelyi und L. Szotyori, *Rev. Roumaine Chim.*, (1965) im Druck.

Die freie Säure $H[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$ kann man aus der Lösung des Natriumsalzes mit Salzsäure oder mit Kationaustäuschern in Freiheit setzen. Der pH-Wert einer 10^{-2} molaren Lösung der $H[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$ ist annähernd 2—2,4, und dies bedeutet, daß die obenerwähnte Verbindung eine starke Säure ist, wie die analogen Bis-dimethyl-glyoximato-diacido-kobalt(III)-komplexe :

$H[Co(DH)_2(NO_2)_2]$, [2] $H[Co(DH)_2Br_2]$,
$H[Co(DH)_2(NCS)_2]$ [3] und $H[Co(DH)_2(SCN)_2]$. [4]

Die Salze der $H[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$ mit farblosen Kationen sind bräunlichgelb, die Alkali- und Erdalkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Die molaren Leitvermögen dieser Salze und die der Säure bei 20—22° zeigen die Werte binärer Elektrolyte : 70—100 Ω^{-1} bei $V = 500$.

Die Säure $H[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$ bildet auch ammoniumsalzähnliche Verbindungen mit den Chlorhydraten einiger aromatischer und heterocyclischer Amine, wie Anilin, α-Naphthylamin, Picolin, Pyridin: (Amin. H)$[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$.

Im Gegensatz zu den Reineckaten der N-Basen, sind diese Verbindungen in Wasser und in Äthanol leicht löslich und deshalb für analytische Zwecke ungeeignet.

Die Lösung der freien Säure oder des Natriumsalzes gibt eine Reihe von Fällungsreaktionen mit Metallsalzen, wie $AgNO_3$, $TlNO_3$, $Hg_2(NO_3)_2$, $Hg(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ und mit Komplexsalzen der Diacidotetrammin-Reihe (1,2-$[Co(en)_2Cl_2]Cl$, 1,6-$[Co(en)_2Cl_2]Cl$, 1,6-$[Co(Py)_4Cl_2]Cl$, 1,6-$[Co(en)_2Br_2]Br$, 1,2-$[Co(en)_2(NO_2)_2]NO_3$, 1,2-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$, $[Co(DH)_2(Py)_2]CH_3{-}COO$, $[Co(DH)_2(\beta\ Picolin)_2]CH_3{-}COO$ und $[Co(DH)_2(NH_3)_2]Cl$).

Die Herstellung von 13 neuen Komplexverbindungen bestätigt die Formel des neuen Komplexanions $[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]^-$

Für die Klärung einiger Strukturfragen wurden auch spektrophotometrische Untersuchungen im UV- und IR-Bereiche des Spektrums durchgeführt.

VERSUCHSTEIL

1) *$Na[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$*. Es werden 2,02 g $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (5 mMol) in 10 ml Wasser gelöst, mit 1,42 g 1,2-Cyclohexandiondioxim (10 mMol) in 10 ml 70 proz. Äthanol versetzt und auf dem Wasserbade zur Hälfte eingedampft. Aus der dunkelbraunen Lösung kristallisiert das Natriumsalz bei längerem Stehenlassen. Es wird durch Umkristallisieren aus warmem Wasser gereinigt. Kleine, dicke, gelbbraune Prismen.

$Na[Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$ *ber.* : Co 12,92 ; N 18,42%
gef. : Co 12,98 ; N 18,65%

---

[2] A. Tschugaeff, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **41**, 2226 (1908).

[3] A. V. Ablov und G. P. Sirzova, *Zhur. obshchei Khim.*, **25**, 1304 (1955).

[4] A. V. Ablov und N. M. Samush, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **133**, 1327 (1960).

2) $H[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$. Aus der konz. Lösung des Natriumsalzes mit überschüssiger 20–25 proz. Salzsäure. Die ausgeschiedenen kleinen, braungelben Dendryte werden auf einer Nutsche abgesaugt, mit wenig Äther-Äthanolmischung (10 :1) ausgewaschen, dann bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet. Leicht löslich in Wasser und Äthanol.

$H[Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$ *ber.* : Co 13,57 ; N 19,15 %
gef. : Co 13,73 ; N 18,97 %

3) $Tl[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$. 2,5 mMol $Na[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$ in 25 ml Wasser werden mit 1,4 g $TlNO_3$ (5 mMol) in 30 ml Wasser vereinigt. Nach 2- bis 3stündigem Stehenlassen wird die ausgefallene, gelbe, mikrokristalline Masse abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute : 0,8 g (50 %)

$Tl[Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$ *ber.* : Co 9,24 ; N 13,18 %
gef. : Co 9,13 ; N 13,02 %

4) $Ag[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$. Beim Behandeln von 2,5 mMol $Na[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$ in 25 ml Wasser mit 3,2 g $AgNO_3$ in 20 ml Wasser, fällt nach 4–5 Std. eine mikrokristalline braune Masse aus. Ausbeute : 0,9 g (66 %)

$Ag[Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$ *ber.* : Ag 19,94 ; Co 10,90 %
gef. : Ag 20,10 ; Co 10,90 %

5) $Hg[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]_2$. Man erhält dies aus 2,5 mMol $Na[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$ in 25 ml Wasser mit überschüssiger 2 proz. $Hg(NO_3)_2$-Lösung. Unregelmäßige, kleine, gelbbraune Prismen. Wenig löslich in Wasser, reichlich löslich in Äthanol. Ausbeute : 1,0 g (75 %)

$Hg[Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]_2$ *ber.* : Co 11,04 %
gef. : Co 11,11 %

6) cis-$[Co(en)_2Cl_2]$ $[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$. Dünne goldgelbe Tafeln aus 2,5 mMol *cis* $[Co(en)_2Cl_2]Cl$ in 150 ml Wasser und aus 2,5 mMol $Na[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$ in 25 ml Wasser. Ausbeute : 0,45 g (26,5 %)

$[Co(C_2H_8N_2)_2Cl_2]$ $[Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$ *ber.* : Co 17,25 ; N 20,50 %
gef. : Co 16,95 ; N 20,32 %

7) trans-$[Co(en)_2Cl_2]$ $[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$. Darstellung analog der vorhergehend beschriebenen Verbindung. Ausbeute : 0,5 g (29,4 %). Gelbgrüne, schöne Dendryte. Leicht löslich in Äthanol.

$[Co(C_2H_8N_2)_2Cl_2]$ $[Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$ *ber.* : Co 17,25 ; N 20,50 %
gef. : Co 16,97 ; N 20,36 %

8) trans-$[Co(Py)_4Cl_2]$ $[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$. Wird aus 5 mMol $[Co(Py)_4Cl_2]Cl$ in 100 ml Wasser und aus 2,5 mMol $Na[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$ in 25 ml Wasser erhalten. Gelbgrüner, mikrokristalliner Niederschlag. Ausbeute : 1,5 g (68,2 %)

$[Co(C_5H_5N)_4Cl_2]$ $[Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$ *ber.* : Co 13,40 ; N 15,93 %
gef. : Co 13,42 ; N 15,79 %

9) trans-$[Co(en)_2Br_2]$ $[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$. Man löst 5 mMol *trans*-$[Co(en)_2Br_2]Br$ in 100 ml Wasser und versetzt tropfenweise mit 2,5 mMol $Na[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$ in 25 ml Wasser. Nach kurzer Zeit kristallisieren gelbgrüne, schöne Dendryte aus. Ausbeute : 1,2 g (62 %)

$[Co(C_2H_8N_2)_2Br_2]$ $[Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$ *ber.* : Co 15,26 ; N 18,14 %
gef. : Co 15,16 ; N 17,88 %

10) cis-$[\mathit{Co(en)_2(NO_2)_2}]$ $[\mathit{Co(NioxH)_2(NO_2)_2}]$. 4 mMol *cis*-$[Co(en)_2(NO_2)_2](NO_3)$ werden in 125 ml Wasser gelöst und mit 2,5 mMol $Na[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$ in 25 ml Wasser vereinigt. Nach 24stündigem Stehenlassen werden die ausgeschiedenen, gelben, dünnen Nadeln abfiltriert. Ausbeute: 0,3 g (17%)

$[Co(C_2H_8N_2)_2(NO_2)_2][Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$ *ber.*: Co 16,73; N 23,86%
gef.: Co 16,71; N 23,85%

11) cis-$[\mathit{Co(NH_3)_4(NO_2)_2}]$ $[\mathit{Co(NioxH)_2(NO_2)_2}]$. Darstellung analog der vorhergehend beschriebenen Verbindung. Kleine gelbe Prismen.

$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]$ $[Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$ *ber.*: Co 18,07; NH_3 10,44%
gef.: Co 18,15; NH_3 10,20%

In Wasser wenig lösliche, charakteristische kristalline Fällungen entstehen bei doppelter Umsetzung aus $Na[Co(NioxH)_2NO_2)_2]$ mit Bis-dimethylglyoximin-diamin-kobalt(III)-komplexsalzen: $[Co(DH)_2(Amin)_2]X$.

12) $[\mathit{Co(DH)_2(Pyridin)_2}]$ $[\mathit{Co(NioxH)_2(NO_2)_2}]$. 5 mMol Dimethylglyoxim und 7,5 mMol Pyridin werden in 200 ml Äthanol auf dem Wasserbade gelöst. 2,5 mMol $Co(CH_3-COO)_2 \cdot 4H_2O$ werden in 30 ml Wasser aufgelöst. Die Mischung beider Lösungen wird mit einem starken Luftstrom oxydiert. Nach 4 bis 5 Std. ist der Oxydationsprozeß beendet. Die dunkelbraune Flüssigkeit wird von Oxydationsnebenprodukten abfiltriert und mit 2,5 mMol $Na[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$ in 35 ml Wasser vereinigt.

Nach 10–12 stündigem Stehenlassen wird die gelbbraune Kristallmasse abfiltriert. Unregelmäßige, gelbbraune Platten. Ausbeute: 0,85 g (39%).

$[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(C_5H_5N)_2]$ $[Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$ *ber.*: Co 13,38; N 19,09%
gef.: Co 13,06; N 19,03%

13) $[\mathit{Co(DH)_2(\beta\text{-}Picolin)_2}]$ $[\mathit{Co(NioxH)_2(NO_2)_2}]$. Darstellung analog des entsprechenden Pyridinsalzes. Aus 2,5 mMol $[Co(DH)_2(\beta\text{-}Picolin)_2]CH_3COO$ in 125 ml 50 proz. Äthanol und 5 Millimol $Na[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$ in 40 ml Wasser erhält man 1,7 g (75%) kristalline Substanz Schöne, hexagonale, gelbe Prismen.

$[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(CH_3-C_5H_4N)_2]$ $[Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$ *ber.*: Co 12,97; N 18,50%
gef.: Co 12,96; N 18,57%

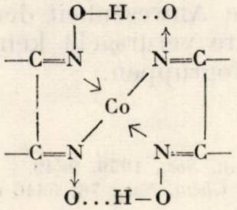
14) $[\mathit{Co(DH)_2(NH_3)_2}]$ $[\mathit{Co(NioxH)_2(NO_2)_2}]$. Man erwärmt 5 mMol $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, 10 mMol Dimethylglyoxim und 1 g $CH_3-COONH_4$ in 300 ml 50 proz. Äthanol auf dem Wasserbade. Nach 2–3 Std. filtriert man die Lösung und vereinigt mit 5 mMol $Na[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$ in 50 ml Wasser. Lange, dünne, gelbe Prismen. Leicht löslich in Äthanol. Ausbeute: 1,35 g (35,2%)

$[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(NH_3)_2]$ $[Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$ *ber.*: Co 15,38; N 21,93%
gef.: Co 15,29; N 21,86%

DISKUSSION

Die Lichtabsorption von $TlCo(NioxH)_2(NO_2)_2$ wurde in 75 proz. Äthanol gemessen. Die dargestellte Kurve folgt in allen Teilen dem Beerschen Gesetz. Das Absorptionsspektrum (Abb. 1) zeigt 3 Maxima:

$\lambda_1 : 350$ mμ, $\log \varepsilon_1 = 3{,}52$, $\lambda_2 : 285$ mμ, $\log \varepsilon_2 = 3{,}75$ und $\lambda_3 : 250$ mμ, $\log \varepsilon 3 = 4{,}20$. Die bei 250 mμ sichtbare Bande steht wahrscheinlich in Beziehung mit der Atomgruppe :



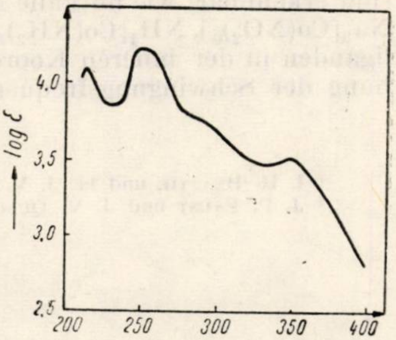


Abb. 1. — Absorptionsspektrum von $Tl[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$.

Diese Bande wurde in Spektren der Kobalt(III)-dimethylglyoximinkomplexe bei A. V. Ablov und M. P. Filippo[5] gefunden.

Das Ultrarotspektrum von $Tl[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$ wurde mit einem UR 10 Spektrophotometer (Carl Zeiss Jena) gemessen. Die Substanz wurde in KBr untersucht.

Die in diesem Spektrogramm bei 1562 cm^{-1} auftretende Bande ist der $\nu_{C=N}$ Valenzschwingung des koordinierten Dioximes zuzuordnen.

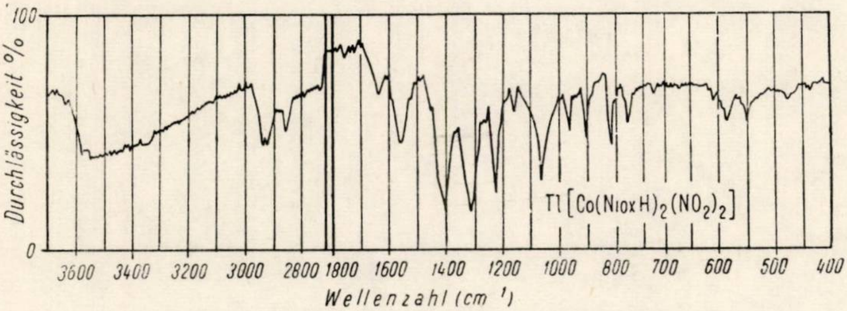


Abb. 2. — Ultrarotspektrum von $Tl[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$.

Diese Bande tritt bei dem freien Oxim bei höheren Werten auf : 1640 cm^{-1}. Nach R. Blinc und D. Hadži[6] sind die Valenzschwingungen ν_{N-O} und ν_{N-OH} des koordinierten Dimethylglyoximes bei 1090 und 1240 cm^{-1} erkennbar.

Diese Frequenzen erscheinen wahrscheinlich bei dem $Tl[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$ um 1233 und 1071 cm^{-1} und geben einen direkten Beweis für den kovalenten Charakter der Co—N(Oxim)-Bindung. Die Valenzschwingungen ν_{N-O}, und die Deformationsschwingungen δ_{O-N-O} der Nitrogruppen bei 1418, 1330 und 824 cm^{-1} sind erkennbar, wie im Falle anderer Kobalt(III)-komplexverbindungen : $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $NH_4[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]$.[7,8] Die Anwesenheit der 2 Nioximliganden in der inneren Koordinationssphäre verursacht keine Verschiebung der Schwingungsfrequenzen der Nitrogruppen.

---

[5] A. V. Ablov und M. P. Filippov, *Zhur. neorg. Khim.*, **3**, 1565 (1958).

[6] R. Blinc und D. Hadži, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4536.

---

[7] I. R. Beattie und H. J. V. Tyrrell, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 2849.
[9] J. P. Faust und J. V. Quagliano, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 5346 (1954).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 503–508 (1966)

L'ÉTUDE DE LA VISCOSITÉ DE STRUCTURE DE QUELQUES COLLOÏDES ÉLECTROLYTIQUES D'ASSOCIATION

E. ANGELESCU et GEORGETA POPESCU

Institut de Chimie organique de l'Académie, Secteur des colloïdes organiques, Bucarest

Reçu le 11 octobre 1965

Les auteurs ont étudié la viscosité des solutions visqueuses d'oléate de sodium, en absence et en présence des crésols. Ils ont déterminé les courbes d'écoulement pour les systèmes dans lesquels les concentrations d'ortho et para crésol correspondent au maximum et au minimum de la viscosité. Dans ces conditions, on a constaté des changements marquants dans la structure des particules colloïdales.

Parmi les propriétés mécaniques concernant la structure des colloïdes, la viscosité de structure présente un grand intérêt parce qu'elle dépend, au moins du point de vue qualitatif, de la forme des particules. [1] W. Ostwald choisit même la viscosité de structure comme critérium de l'état colloïdal, [2] car dans certaines conditions expérimentales, presque tous les colloïdes présentent cette viscosité.

La viscosité de structure est le phénomène caractérisé par une diminution de la viscosité avec l'augmentation de la pression, respectivement avec l'accroissement de la vitesse d'écoulement.

Continuant nos recherches concernant la viscosité des solutions crésolées de savon, nous avons examiné dans cette note, la viscosité de structure des solutions visqueuses d'oléate de sodium, en absence et en présence de crésol.

Dans des recherches antérieures, nous avons montré que la viscosité d'une solution de savon en fonction de la quantité de crésol ajouté, peut être représentée schématiquement par la courbe de la figure 1. La courbe est constituée de deux parties distinctes : une partie (I) représentant un maximum de viscosité et une autre partie (II), représentant une variation linéaire de la viscosité (fig. 1). [3]

---

[1] W. Philippoff, *Kolloid-Z.*, **71**, 1 (1935).

[2] W. Ostwald, *Kolloid-Z.*, **36**, 99 (1925).

[3] E. Angelescu et D. M. Popescu, *Kolloid-Z.*, **51**, 247, 336 (1930).

Dans ces points, correspondant à la viscosité maximum et minimum du système, ont lieu des transformations dans la structure des particules et pour cela nous avons considéré que la recherche de la viscosité de structure des solutions de savon avec crésol en concentration correspondant à ces deux points, peut contribuer à l'élucidation des transformations qui ont lieu.

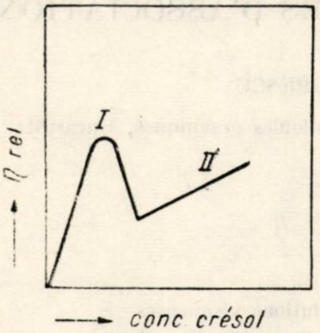


Fig. 1. — Variation de la viscosité d'une solution de savon en fonction de la quantité de crésol ajouté.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSIONS

Nous avons déterminé les courbes d'écoulement, c'est-à-dire la dépendance du gradient moyen de la vitesse D, en fonction de la tension de cisaillement τ, en utilisant un viscosimètre rotatif type Kämpf et Patat-Seydel. On sait que $\tau = \eta \times D$ donc, en mesurant la viscosité η pour différentes charges G, on peut trasser les courbes d'écoulement. D'autre part $D = \frac{v}{d}$, v étant la vitesse de rotation du cylindre intérieur et d la distance entre les deux cylindres. Le domaine des tensions de cisaillement accessibles est situé entre les valeurs : $7 \div 300.10^3$ dynes/cm^2.

Dans la figure 2 on a représenté les courbes d'écoulement pour les solutions d'oléate de sodium en concentration de 20%, 30% et 33,4%, déterminées à 30°.

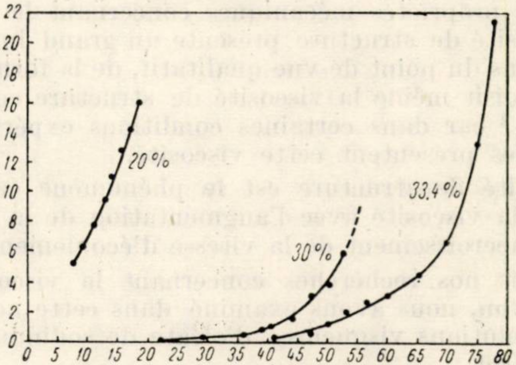


Fig. 2. — Courbes d'écoulement des solutions d'oléate de sodium, en concentration : 20 %, 30 %, et 33,43 %, à 30°.

On a constaté que dans le domaine des tensions de cisaillement explorées, la solution d'oléate de sodium de 20% se comporte comme un liquide à peu près newtonien ; on obtient une variation presque linéaire du gradient moyen de la vitesse, en fonction de la tension de cisaillement.

Pour les solutions plus concentrées (30% et 33,4%) l'allure de la courbe change ; on constate que l'inflexion de la courbe est déplacée vers des tensions de cisaillement plus grandes.

Cette modification dans la forme des courbes d'écoulement en fonction de la concentration de ce système micellaire est tout à fait différente à celle des autres systèmes, surtout à celle des corps macromoléculaires. La courbe d'écoulement est semblable à celle des corps pseudoplastes. [4]

Ces résultats sont en concordance avec les données obtenues par Freundlich, [5] Philippoff [6,7] et Rossi [8] qui, séparément, ont établi pour l'oléate de sodium le comportement newtonien à des concentrations plus faibles (approximatif 10%).

Dans le cas des solutions crésolées de savon on constate que la présence du crésol produit l'apparition de la viscosité de structure. Comme on voit dans la figure 3 (courbe *b*), on obtient la branche de structure de la courbe générale en forme de *S*.

Le point d'inflexion apparaît à une tension de cisaillement de 35.10^3 dynes/cm². La courbe *b* représente la courbe d'écoulement de la solution d'oléate de sodium 20%, en présence de 2,56% *o*-crésol, correspondant au maximum de la viscosité.

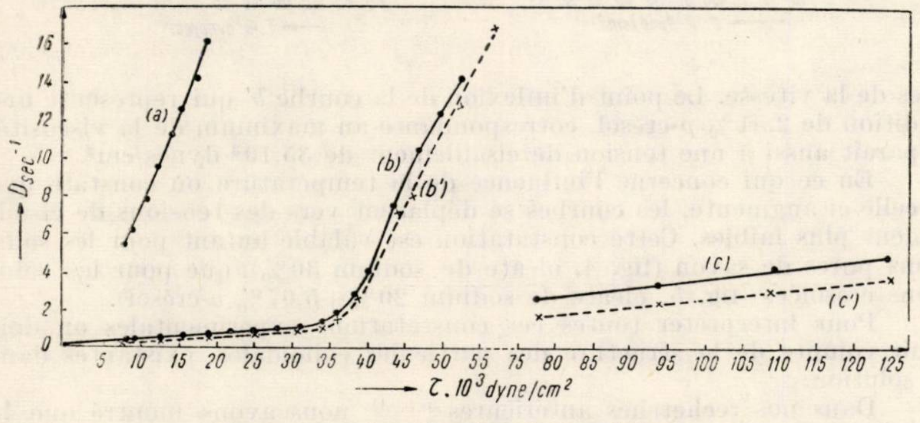


Fig. 3. — Courbes d'écoulement des solutions :
oléate de sodium 20% (courbe *a*) ; oléate de sodium 20% + 2,56% *o*-crésol (courbe *b*) ; oléate de sodium 20% + 2,51% *p*-crésol (courbe *b'*) ; oléate de sodium 20% + 5,67% *o*-crésol (courbe *c*) ; oléate de sodium 20% + 5,61% *p*-crésol (courbe *c'*), à 30°

Quand on augmente à 5,67% la concentration du crésol ajouté correspondant au minimum de la viscosité (fig. 3, courbe *c*), on obtient une variation linéaire de la vitesse d'écoulement en fonction de la tension de cisaillement. La pente de la courbe *c* est approximativement égale à la pente de la première partie de la courbe *b*. Si l'on ajoute du *p*-crésol on constate le même phénomène (fig. 3, courbes interrompues *b'* et *c'*). Dans ce cas les courbes sont déplacées seulement vers les gradients moindres de la vitesse. Le point d'inflexion de la courbe *b'* qui représente une addition de 2,51 % *p*-crésol, correspondante au maximum de la viscosité, apparaît aussi à une tension de cisaillement de 35.10³ dynes/cm².

---

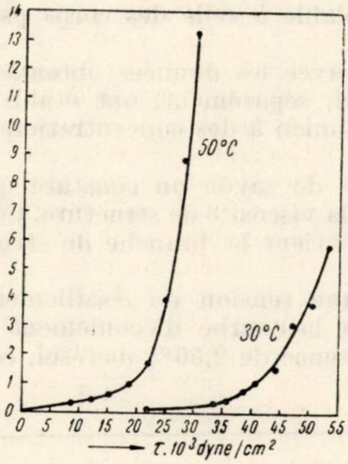
[4] K. Steiger-Trippi et A. Ory, *Pharm. Acta Helv.*, **36**, 205 (1961).

[5] H. Freundlich et H. J. Jores, *Kolloid-Z.*, **36**, 241 (1925) ; *Kolloid-Beih.*, **22**, 16 (1926).

[6] W. Philippoff, „Viskosität der Kolloide", vol. 1, Dresden — Leipzig, 1942, p. 279.

[7] W. Philippoff et H. Kiessig, *Naturwiss.*, **27**, 593 (1939).

[8] C. Rossi, *Gazz. chim. Ital.*, **67**, 691 (1937).



← Fig. 4. — Courbes d'écoulement de la solution d'oléate de sodium 30 %, à 30° et à 50°.

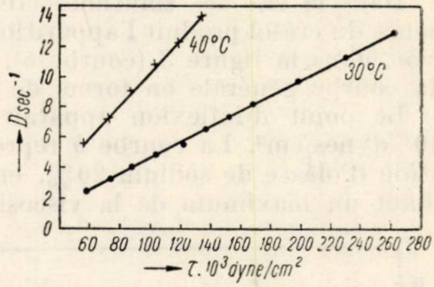


Fig. 5. — Courbes d'écoulement de la solution d'oléate de sodium 20 % + 5,67 % *o*-crésol, à 30° et 40°.

En ce qui concerne l'influence de la température on constate que si celle-ci augmente, les courbes se déplacent vers des tensions de cisaillement plus faibles. Cette constatation est valable autant pour les solutions pures de savon (fig. 4, oléate de sodium 30 %), que pour les solutions crésolées (fig. 5, oléate de sodium 20 % + 5,67 % *o*-crésol).

Pour interpréter toutes ces constatations expérimentales on doit tenir compte de la structure des particules colloïdales, existantes dans la solution.

Dans nos recherches antérieures [3, 9–11] nous avons montré que le maximum de viscosité est influencé par tous les facteurs qui font varier le caractère lyophile du savon, donc son degré de dispersion ; l'apparition d'un maximum indique la présence des micelles colloïdales dans la solution.

L'augmentation de la viscosité peut être attribuée d'une part à la pénétration des molécules de crésol dans la couche palissadique de la micelle et d'autre part à l'accroissement de la surface totale de la micelle qui mène à une adsorption plus forte du crésol. Cette augmentation de

---

[9] E. Angelescu et V. Ciortan, *Kolloid-Z.*, **82**, 164, 304 (1938) ; **89**, 47 (1939).

[10] E. Angelescu et St. Szasz, *Kolloid-Z.*, **90**, 302 (1940).

[11] E. Angelescu et G. Popescu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad., Bucarest*, **8**, 565 (1960) ; **9**, 447, 593 (1961).

la viscosité est limitée car, si le crésol introduit dans l'intérieur des micelles dépasse une certaine limite, il provoque des désagrégations des micelles et en conséquence la viscosité baisse. De l'autre côté, une forte augmentation de la viscosité indique un changement dans la structure des micelles. La formation des micelles non symétriques peut avoir une influence plus grande sur la viscosité que l'accroissement des micelles.

Dans des recherches récentes [12, 13] nous avons admis que l'addition de crésol produit l'allongement d'un axe des micelles plus vite que les autres, résultant des micelles allongées. L'asymétrie des micelles augmente progressivement avec l'accroissement de la concentration de la substance ajoutée, jusqu'au moment de leur désagrégation ; ainsi se forment des micelles plus petites et moins asymétriques (plus proche de la sphéricité).

L'apparition de la viscosité de structure a une grande importance parcequ'elle constitue un critérium sûr pour la forme anisodiamétrique des micelles de savon. [14] La courbe d'écoulement de la solution de savon à une concentration de crésol correspondante au maximum de la viscosité (fig. 3, courbe *b*), indique l'existence de la viscosité de structure et donc des particules fortement anisodiamétriques. Quand on ajoute une quantité plus grande de crésol le degré de dispersion augmente ; dans la solution se forment des particules plus petites et plus nombreuses.

Le fait que la pente de la courbe *c* (fig. 3), représentant le système qui contient une concentration de crésol correspondante au minimum de viscosité, est pareille à la première partie de la courbe *b*, correspondante au maximum de la viscosité, indique un grand degré de dispersion des particules. En même temps nous pouvons supposer que les particules allongées, anisodiamétriques, changent en particules sphériques, isodiamétriques.

Beaucoup d'études, concernant la variation de quelques propriétés des colloïdes électrolytiques d'association, ont été expliquées en admetant leurs changement d'un modèle micellaire à un autre. [13–17]

La différence entre le comportement des deux crésols isomères peut être interprétée en tenant compte de la posibilité d'orientation différente des molécules de crésol (à cause de la position relative des groupements OH et CH_3) qui change l'épaisseur de la couche de crésol introduit entre les chaînes hydrocarbonées du savon. L'asymétrie de la micelle augmente de l'isomère ortho vers l'isomère para. On doit mentionner que même le degré d'association des crésols est différent : à cause des motifs stériques, l'isomère ortho présente le plus faible degré d'association. [18]

Les courbes d'écoulement de la solution d'oléate de sodium en présence de *p*-crésol ont la même allure que celle des courbes en présence

---

[12] E. Angelescu et G. Popescu, *Kolloid-Z.*, **191**, 130, 136 (1963).

[13] E. P. Stchipanova, G. Popescu et A. A. Trapeznicov, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 465 (1964).

[14] K. Hess, *Fette u. Seifen*, **49**, 81 (1942).

[15] S. Spring et E. Howard, *J. Colloid Sci.*, **9**, 371 (1954).

[16] N. Pilpel, *J. Phys. Chem.*, **60**, 779 (1956).

[17] V. T. Solnyshkin, *Kolloid. Zhur.*, **19**, 629 (1957).

[18] E. Angelescu et G. Popescu, *Studii și Cercetări Chim. Acad.*, *Bucarest*, **4**, 597 (1958).

d'*o*-crésol ; elles sont déplacées seulement vers les tensions de cisaillement plus fortes et respectivement vers des gradients de vitesse moindres (courbe *b'* et *c'* de la fig. 3). Le fait que l'inflexion de la courbe apparaît à la même valeur de la tension de cisaillement indique le même degré de dispersion.

En ce qui concerne l'influence de la température celle-ci change la solvatation du savon avec le crésol ; ainsi à des températures élevées la solvatation du savon avec le crésol est diminuée et dans la solution il y a des particules plus petites. Lorsque la température augmente se produit même un changement de la constante d'équilibre de l'association micellaire et par conséquence dans le système il y a des particules plus petites et plus nombreuses. D'autre part on sait que, si la température est plus élevée, les courbes d'écoulement se déplacent vers des valeurs de la tension de cisaillement plus fortes, si le degré de dispersion reste invariable. Les courbes représentées dans les figures 4 et 5 indiquent même un changement du degré de dispersion ; à 50° l'inflexion de la courbe apparaît à une tension plus petite qu'à 30°.

Pour le cas de la solution crésolée de savon (fig. 5) la courbe à 30° est située à une tension de cisaillement plus élevée et respectivement aux gradients de vitesse plus faibles qu'à 40°, ce qui indique un changement du degré de dispersion.

CONCLUSIONS

L'étude de la viscosité de structure des solutions pures et crésolées d'oléate de sodium nous conduit aux conclusions suivantes :

— Pendant l'écoulement, le système se comporte comme un corp pseudoplaste.

— L'addition du crésol détermine l'apparition de la viscosité de structure à des concentrations de savon qui, en absence de crésol ne présentent pas ce phénomène. Ce fait indique pour les systèmes correspondants au maximum de viscosité, la présence dans la solution des micelles anisodiamétriques.

— Pour les solutions qui contiennent des grandes quantités de crésol, correspondant au minimum de viscosité, l'allure de la courbe d'écoulement peut être interprétée en admettant le changement de la forme anisodiamétrique des micelles colloïdales dans une forme isodiamétrique.

— L'influence de l'isomérie du crésol peut être expliquée en tenant compte de l'orientation différente des molécules de crésol ; l'asymétrie des micelles croît dans l'ordre *ortho-para.*

— Les courbes d'écoulement déterminées aux températures différentes pour le même système, indiquent le changement du degré de dispersion.

Nous tenons à remercier aux Drs E. Savopol et C. Iliescu de l'Institut pour le Contrôle d'Etat des Médicaments et de Recherches pharmaceutiques, Section Galénique, pour leur aide au cours des travaux effectués.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 509–515 (1966)

LA CINÉTIQUE DE LA GÉLIFICATION DES MÉLANGES DE SAVON AYANT DIFFÉRENTES LONGUEURS DE CHAÎNE

E. ANGELESCU et MINODORA RADU

Institut de Chimie Organique de l'Académie
Secteur des colloïdes organiques
Bucarest

Reçu le 7 octobre 1965

On a étudié la cinétique de la gélification des mélanges 0,1 M de savon supérieur et inférieur (stéarate de sodium au palmitate et respectivement myristate et laurate de sodium) en différents rapports de concentration, en mesurant la conductibilité électrique. L'évaluation des énergies d'activation permet de conclure que le mécanisme de gélification varie en raison du rapport des concentrations des composants du mélange.

Dans un travail antérieur [1] on a étudié la cinétique de la gélification de quelques sels de sodium des acides gras ayant différentes longueurs de chaîne. L'un des buts de ces recherches était celui d'obtenir des renseignements sur l'influence que le degré différent de lyophilisation des savons peut avoir sur le processus de gélification.

En continuant ces recherches, nous nous sommes proposé d'étudier la cinétique de gélification des mélanges de savons étudiés antérieurement à l'état pur. Il s'agissait de déterminer s'il y a une modification et de quelle manière se modifie le processus de gélification du système quand le rapport des concentrations des deux composants qui le forment varie et quand l'un des composants est remplacé par un autre de la série homologue respective.

Nous avons utilisé comme matériel de recherche les sels de sodium des acides gras compris entre C_{12} et C_{18}. Des solutions aqueuses ont été préparées à partir de trois mélanges différents :

a) Stéarate de Na + palmitate de Na ;
b) Stéarate de Na + myristate de Na et
c) Stéarate de Na + laurate de Na,

chaque mélange étant préparé à son tour en 4–5 rapports différents de concentration, tout en maintenant constante la concentration totale de 0,1 M.

---

[1] E. Angelescu et M. Radu, *Revue Roumaine Chim.*, **11**, 131 (1966).

Comme méthode de travail on a choisi la variation de la conductibilité électrique au cours de la gélification de chaque solution.

En vue de la caractérisation du processus et de la reproductibilité du phénomène, tous les paramètres ont été maintenus constants durant l'évolution du système, la seule variable étant le temps.

La température initiale (T_i) à partir de laquelle on a commencé le refroidissement, a été de 70° et les températures de refroidissement (T_g) sous lesquelles on a poursuivi la gélification ont varié d'un système à l'autre, en raison de la température de gélification. La réalisation rapide de l'équilibre thermique (environ 2 min) lors du passage de T_i à T_g a été obtenue par l'utilisation d'une cellule de conductibilité à faible capacité (environ 2 ml).

Nous présentons ci-dessous les intervalles de températures (T_g) dans lesquels on a poursuivi la variation de la conductibilité électrique de gélification :

— stéarate de Na + palmitate de Na : $T_g = 50 - 38°$,
— stéarate de Na + myristate de Na : $T_g = 48-18°$,
— stéarate de Na + laurate de Na : $T_g = 50-24°$.

Les détails concernant la méthode de travail, la précision des déterminations et les appareils utilisés ont été exposés dans un travail antérieur. [1]

La concentration des savons a été exprimée en moles pour 1 kg de solution.

On a utilisé du stéarate de Na *p.a.* « Riedel-de Haën », du palmitate de Na *p.a.* « Reanal », du myristate et du laurate de Na préparés de l'acide myristique *purum* « Serva », respectivement de l'acide laurique *p.a.* « Serva » et du NaOH *p.a.* « Merck ».

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Dans le travail précédent, [1] nous avons poursuivi la mise en évidence des trois étapes de la gélification par la variation de la conductibilité électrique en raison du temps de gélification :

I — l'étape de la période d'induction ;
II — l'étape de la gélification proprement dite ;
III — l'étape de la « recristallisation ».

En représentant graphiquement la conductibilité électrique en raison du temps d'évolution des solutions, on observe que l'allure des courbes est en général la même pour tous les systèmes étudiés, y compris les solutions des savons purs, publiées précédemment. [1]

Nous présentons à titre d'exemple dans la figure 1, une représentation graphique qui se réfère à l'une des solutions du mélange stéarate de Na + myristate de Na. On remarque pourtant une diminution des différences entre les trois étapes de la gélification à mesure que la proportion de savon inférieur augmente dans le mélange (fig. 2 et 3).

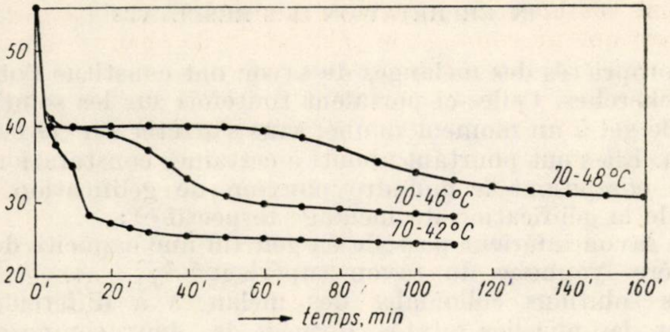


Fig. 1. — La conductibilité électrique en fonction du temps de refroidissement de la solution de stéarate de Na 0,09 M+Myristate de Na 0,01 M.

$T_i = 70°$; $T_g = 48°$; $46°$; $42°$.

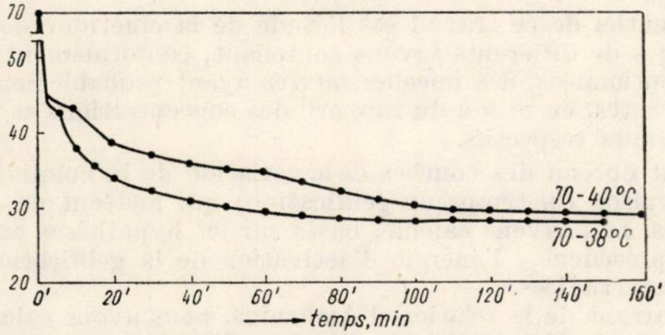


Fig. 2. — La conductibilité électrique en fonction du temps de refroidissement de la solution de stéarate de Na 0,03 M+Palmitate de Na 0,07 M.

$T_i = 70°$; $T_g = 40°$; $38°$.

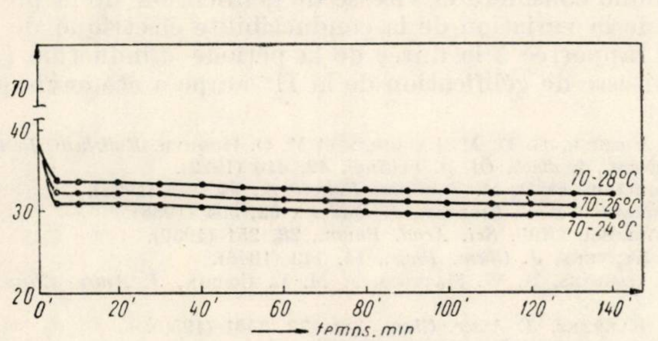


Fig. 3. — La conductibilité électrique en fonction du temps de refroidissement de la solution de stéarate de Na 0,03 M + Laurate de Na 0,07 M.

$T_i = 70°$; $T_g = 28°$; $26°$; $24°$.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Les propriétés des mélanges de savon ont constitué l'objet de nombreuses recherches. Celles-ci portaient toutefois sur les solutions à l'état de sol ou de gel à un moment donné, sans s'arrêter sur le mécanisme de gélification. Elles ont pourtant abouti à certaines constatations, à savoir :

a) le composant à moindre pouvoir de gélification imprime le caractère de la gélification du mélange respectif [2,3];

b) le savon inférieur possède en général une capacité de diminution du caractère lyophobe du savon supérieur [4-7];

c) les solutions colloïdales des mélanges à différentes tensides contiennent des micelles mixtes, formées des deux composants du système [8-13];

d) la structure des micelles mixtes varie en raison de la nature des deux composants et du rapport des concentrations de ces derniers. Dans le cas de petites concentrations de savon inférieur, celui-ci agira comme un électrolyte sur le savon supérieur. [10-12, 14]

L'essentiel de ce travail est l'étude de la cinétique de gélification des mélanges de différents savons contenant, conformément aux recherches susmentionnées, des micelles mixtes ayant probablement des structures différentes, en raison du rapport des concentrations et de la nature des composants respectifs.

Ayant obtenu des courbes de la variation de la conductibilité électrique en raison du temps de gélification, qui mettent en évidence les trois étapes, nous avons calculé, basés sur les hypothèses exposées dans le travail précédent, [1] l'énergie d'activation de la gélification de toutes les solutions étudiées.

En partant de la relation d'Arrhenius, nous avons calculé l'énergie d'activation, considérant la vitesse de gélification représentée par la variation de la conductibilité dans une étape donnée, en raison de la durée de l'étape respective.

On a donc considéré la vitesse de gélification de la première étape en fonction de la variation de la conductibilité électrique de la première étape ($\Delta\lambda_i$) rapportée à la durée de la période d'induction (Δt_i). Pareillement, la vitesse de gélification de la IIe étape a été envisagée en fonc-

---

[2] M. M. Fischer, G. D. M. Laughlin et M. O. Hooker, *Kollchem. Beih.*, **15**, 1 (1922).

[3] W. Prosch, *Z. dtsch. Öl- u. Fettind.*, **42**, 410 (1922).

[4] E. Angelescu et D. M. Popescu, *Kolloid Z.*, **66**, 175 (1934).

[5] E. Angelescu et V. Ciortan, *Kolloid Z.*, **82**, 304 (1938).

[6] E. Angelescu, *Bull. Sci. Acad. Roum.*, **22**, 251 (1939).

[7] H. B. Klevens, *J. Chem. Phys.*, **14**, 742 (1946).

[8] W. D. Harkins, R. W. Mattoon et M. L. Corrin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 220 (1946).

[9] H. B. Klevens, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 3581 (1950).

[10] H. Lange, *Kolloid Z.*, **131**, 97 (1953).

[11] M. Radu, *Studii și Cercetări Chim. Acad. Bucarest*, **4**, 519 (1958).

[12] E. Angelescu et Y. Davidescu, *Kolloid Z.*, **163**, 132 (1959).

[13] K. J. Mysels et R. J. Otter, *J. Colloid Sci.*, **16**, 474 (1961).

[14] E. Angelescu et M. Radu, *Studii și Cercetări Chim. Acad. Bucarest*, **3**, 399 (1960).

tion de la variation de la conductibilité de la IIᵉ étape ($\Delta\lambda_g$) rapportée à la durée de la période de gélification proprement dite (Δt_g). On a évalué l'énergie d'activation de la première étape (E_i) des pentes des droits obtenues en traçant $\log \frac{\Delta\lambda_i}{\Delta t_i}$ en fonction de l'inverse de la température $\left(\frac{1}{T°\mathrm{K}}\right)$ et celle de la IIᵉ étape (E_g) du $\log \frac{\Delta\lambda_g}{\Delta t_g}$ en fonction de $\frac{1}{T°\mathrm{K}}$.

Les valeurs des énergies d'activation E_i et E_g sont portées au tableau 1.

Tableau 1

Energie d'activation

Substances	T°C	$E_i \times 10^{-4}$ cal/mol	$E_g \times 10^{-4}$ cal/mol
Stéarate de Na 0,09 M + Palmitate de Na 0,01 M	46–50	– 8,8	– 7,3
Stéarate de Na 0,07 M + Palmitate de Na 0,03 M	40–44	– 5,2	– 2,7
Stéarate de Na 0,05 M + Palmitate de Na 0,05 M	40–42	– 3,2	– 3,6
Stéarate de Na 0,03 M + Palmitate de Na 0,07 M	38–40	– 7,0	– 2,7 ?
Stéarate de Na 0,09 M + Myristate de Na 0,01 M	42–48	– 8,0	– 5,8
Stéarate de Na 0,07 M + Myristate de Na 0,03 M	34–38	– 7,8	– 4,6
Stéarate de Na 0,05 M + Myristate de Na 0,05 M	24–30	– 5,7	– 2,9
Stéarate de Na 0,03 M + Myristate de Na 0,07 M	22–28	– 6,2	– 2,9
Stéarate de Na 0,01 M + Myristate de Na 0,09 M	18–22	–12,9	–12,6
Stéarate de Na 0,09 M + Laurate de Na 0,01 M	44–50	– 9,6	– 6,7
Stéarate de Na 0,07 M + Laurate de Na 0,03 M	40–46	– 6,8	– 3,7
Stéarate de Na 0,05 M + Laurate de Na 0,05 M	24–30	– 4,5	– 0,7
Stéarate de Na 0,03 M + Laurate de Na 0,007 M	24–28	– 1,6	– 5,9

En examinant ces résultats on observe en premier lieu que les valeurs E_i de tous les mélanges dans la proportion : stéarate de Na 0,09 M + savon inférieur 0,01 M sont très rapprochées entre elles et autour de la valeur de l'énergie d'activation de la gélification du stéarate de Na 0,1 M pur ($-8{,}3 \times 10^4$ cal/mol). [1] Ceci nous amène à conclure qu'une petite quantité de savon inférieur ajoutée au savon supérieur n'influence pas le mécanisme de la gélification du savon supérieur au cours de la première étape.

À mesure que la concentration de savon inférieur ajouté au stéarate de sodium augmente, il se produit par solubilisation une quantité sans cesse accrue de micelles mixtes qui sont en même temps moindres que celles du stéarate de sodium pur ; le degré de dispersion du système augmente. Ceci entraîne une augmentation de l'énergie superficielle qui diminue à cause de l'agrégation des micelles. En conséquence les petites particules colloïdales ont besoin d'une moindre énergie d'activation pour la gélification que les particules plus grandes. [15] On observe, en effet, une diminution de l'E_i aussi bien que de l'E_g à mesure que la quantité de savon inférieur ajoutée augmente.

À un moment donné, lorsque la quantité de savon inférieur dépasse celle du savon supérieur, en général, les valeurs E_i et E_g augmentent avec l'accroissement de la concentration du savon inférieur. Dans de tels rapports de concentration qui révèlent un minimum d'énergie d'activation, il se produit probablement une inversion de la solubilisation réciproque, à savoir : le savon inférieur devient la micelle de base dans lequel se solubilise le stéarate de Na, ajouté dans des proportions de plus en plus faibles. En même temps, le nombre de micelles mixtes formées diminue, le mécanisme de gélification s'approchant probablement de celui du savon pur inférieur. Ceci peut être clairement observé dans le cas des valeurs E_i dans le système stéarate de Na + palmitate de Na et des valeurs E_i, E_g dans le système stéarate de Na + myristate de Na. En d'autres termes, à mesure que la quantité de savon à chaîne hydrocarbonée plus courte s'accroît dans le mélange, le réarangement pour la constitution du gel rencontre des difficultés toujours plus grandes.

Le cas particulier de la solution de stéarate de Na 0,03 M + Laurate de Na 0,07 M qui présente une valeur très faible de l'énergie d'activation de la première étape, est due probablement au fait qu'aux températures respectives, le gel final possède une structure différente de celle des autres systèmes. Il a l'aspect d'un fluide très visqueux, mucilagineux.

CONCLUSIONS

Ces recherches sur la cinétique de la gélification des différents mélanges de savons à chaîne hydrocarbonée comprise entre C_{12} et C_{18} conduisent aux conclusions suivantes :

1. Les courbes représentant la variation de la conductibilité électrique en fonction du temps de refroidissement (t_g) font ressortir l'existence de trois étapes de gélification mises en évidence dans le cas des solutions correspondantes des savons purs.

2. Les valeurs calculées pour l'énergie d'activation de la période d'induction (E_i) nous conduisent à la conclusion qu'une petite quantité de savon inférieur ajoutée au savon supérieur n'influence pas le mécanisme de gélification durant la première étape.

---

[15] S. K. Bose, S. P. Mushran et S. Ghosh, *Kolloid Z.*, **158**, 133 (1958).

3. L'énergie d'activation de la gélification des deux étapes présente un minimum dans le cas des mélanges de savon supérieur et inférieur en proportions approximativement équimoléculaires. Ceci peut être interprété en admettant que l'énergie superficielle qui croît avec le degré de dispersion, diminue l'énergie d'activation nécessaire à la gélification du système.

4. L'augmentation considérable de la proportion de savon inférieur dans le mélange respectif fait diminuer le nombre de micelles mixtes formées et augmente l'énergie d'activation ; le mécanisme de la gélification se rapprochera donc probablement de celui du savon pur inférieur.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 517–522 (1966)

N,N'-DIAMINO-PIPERAZINVERBINDUNGEN, EINE NEUE REIHE PHYSIOLOGISCH WIRKSAMER STOFFE. II

J. DICK, M. NEACŞU und A. LUPEA

aus dem Laboratorium für Arzneimitteltechnologie, Technische Hochschule, Timişoara

Eingegangen am 15. April 1965

Es werden weitere Verbindungen des N,N'-diamino-piperazins, einer neuen Reihe physiologisch wirksamer Stoffe beschrieben. Zunächst konnte das Verfahren zur Herstellung des Diamins selbst weitgehend verbessert werden. Es wurden neue Salze hergestellt. Durch Einführen des Diamins in das Molekel physiologisch wirksamer —oder als solche unwirksamer Stoffe—wurden Verbindungen erhalten für die verschiedene, teilweise im Vorversuch bestätigte physiologische Effekte vorausgesehen werden.

In einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit beschrieben wir einige wirksame Stoffe einer neuen Reihe, der N,N'-Diamino-piperazinreihe. [1] Bekanntlich bedingt der Piperazinring als solcher und namentlich sein Vorhandensein in einer Substanz die verschiedenartigsten physiologischen Wirkungen. [2]

Zwecks der Verminderung des durch den Piperazinring bedingten basischen Charakters einer Seitenkette, übrigens auch des Piperazins als solchem, führten wir Diamino-piperazin statt des Piperazins in die Struktur wirksamer oder als solche unwirksamer Stoffe ein. Nach der Bestimmung der Basizitätskonstante des Piperazins einerseits ($K = 3{,}7.10^{-7}$; pH = 10,3) und des N,N'-Diamino-piperazins andererseits ($K = 5{,}5.10^{-11}$; pH = 8,45) setzten wir voraus, daß der weithin verminderte basische Charakter des Diamins diesen Stoffen eine geringere Reizwirkung verleihen muß.

In vorliegender Arbeit setzten wir unsere Versuche auf Grund der, in der ersten Abhandlung [1] festgelegten Voraussetzungen und Grundsätze fort. Gleichzeitig versuchten wir die Bedingungen zur Herstellung des Diamins weitgehend zu verbessern, da das in der Literatur angegebene

---

[1] J. Dick, J. Ristici, M. Neacşu und A. Lupea, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti. Timişoara*, **10**, 179 (1963).

[2] M. Taeschler und E. Schlager, *Schweiz. Apoth. Ztg.*, **38**, 683 (1961).

[3] A. Schmidt und V. G. Wichmann, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **24**, 3245 (1891).

Verfahren zu sehr geringen Ausbeuten führt. [3] Weiterhin wurden auch Versuche zur Herstellung neuer Salze des Diamins angestellt.

Die erhaltenen Verbindungen sind als Vertreter je einer verschiedenen Stoffgruppe von einer bestimmten, vorausgesetzten Wirkung zu betrachten.

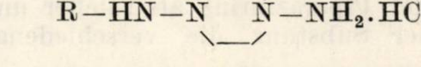
N,N'-Diamino-piperazin (*I*) erhält man mit befriedigender Ausbeute (70%) und rein nur nach einer grundlegenden Abänderung des im Schrifttum angegebenen Verfahrens, [3] u.zw. durch die Entfernung des Reduzierungsmittels als Adipat (Zn) und durch das Abdestillieren des Diamins bei Unterdruck. So konnte die Ausbeute 2,8-mal erhöht werden. Die Zersetzung des Diamins kann ausschließlich durch Destillation des Hydrochlorids bei Unterdruck vermieden werden, u.zw. unter bestimmten Bedingungen. Die Art der Entfernung des Reduktionsmittels ist gleichzeitig ausschlaggebend für den Reinheitszustand des Produktes.

Von den Salzen konnte das *N,N'-Diamino-piperazinmaleat* (II) *-adipat* (III) und *-citrat* (IV) erhalten werden u.zw. als Anthelminthicum mit geringer Reizwirkung auf den Wirtsorganismus.

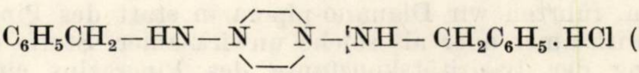
Durch Einführen von Benzyl-, Phenylacetyl-, Benzoyl- und Cinnamoylradikalen konnten wir mit Diamino-piperazin folgende Verbindungen erhalten:

1,4-Bis-(benzyl)-N,N'-diamino-piperazinhydrochlorid (V)
Phenylacetyl-N,N'-diamino-piperazinhydrochlorid (VI)
Benzoyl-N,N'-diamino-piperazinhydrochlorid (VII)
Cinnamoyl-N,N'-diamino-piperazinhydrochlorid (VIII)

von der allgemeinen Formel



wo $R = C_6H_5CH_2{-}CO{-}$ (VI); $C_6H_5{-}CO{-}$(VII); $C_6H_5CH = CH{-}$ $-CO-$(VIII)

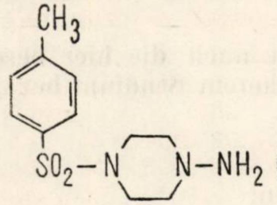
bzw.  (V)

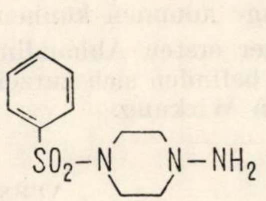
Sie werden durch Kondensation der entsprechenden Chloride oder Säurechloride mit Diamino-piperazin in absolutem Alkohol (V) oder Benzol (VI, VII, VIII) durch Erhitzen mit Rückflußkühler oder bei mäßiger Wärme erhalten. Bei diesen Synthesen wurden verschiedenartige Wirkungen verfolgt, die in Vorversuchen teilweise bestätigt werden konnten (Anthelminthika, Antiseptika, Tuberkulostatika) und durch das Diamin [1] durch R, oder der Gesamtstruktur bedingt werden.

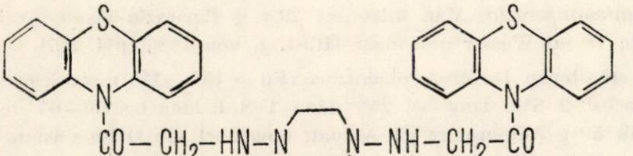
Bei weiteren Synthesen wurde das Diamin in das Molekül wirksamer Stoffe wie Chloramin T und B, Phenothiazin und Dialkylchlorphosphonat eingeführt. Wir erhielten:

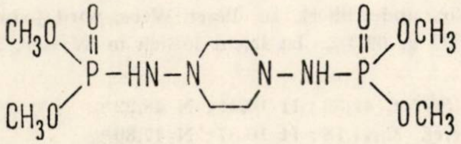
N-*p*-Toluolsulfonyl-N'-amino-piperazin (IX)
N-Benzolsulfonyl-N'-amino-piperazin (X)

1,4-Bis-(acetylphenothiazin)-N,N′-diamino-piperazin (XI)
1,4-Bis-(0,0-dimethyl-phosphon)-N,N′-diamino-piperazin (XII)

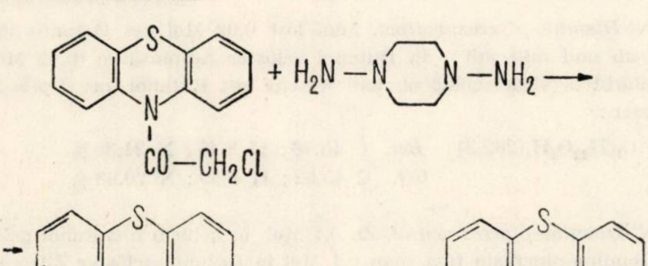

(IX)


(X)


(XI)


(XII)

Das Chloramin T und B (*p*-Toluolsulfon- und Benzolsulfonchloramid-Natrium) bildet mit Diamino-piperazin eine Verbindung des N-Amino-piperazins bei Entwicklung von Wasserstoff und Stickstoff. Die Verbindung IX zeigte im Vorversuche eine antidiabetische Wirkung. XI wird durch Kondensierung von 10-β-Chloracetyl-phenothiazin mit Diamino-piperazin erhalten.



In dieser Synthese wurde das erste Glied einer Stoffreihe mit, im Vorversuch bestätigter, psychopharmakologischer Wirkung mit der Phenothiazin-, Chlor-, Methoxy- u.a.-phenothiazin-diamino-piperazingruppe und verschiedenen Seitenketten hergestellt.

Mit der Synthese von XII verfolgten wir die Herstellung einer Verbindung aus einer neuen Stoffreihe, die Diamin-piperazin-dialkylphosphor-, thio- und dithiophosphorreihe, die als Cholinestherase-Inhibitoren in Frage kommen können.

Die in der ersten Abhandlung[1] wie auch die hier beschriebenen Verbindungen befinden sich zurzeit in näherem Studium bezüglich ihrer physiologischen Wirkung.

VERSUCHSTEIL

I. *N,N'-Diamino-piperazin.* Man nitrosiert 29,4 g Piperazin-hexahydrat bei 70–75° mit 21 g $NaNO_2$ in 78 ml Wasser und einer HCl-Lsg. von 18 % (pH 3,5).

14,4 g des erhaltenen Dinitrozo-piperazins (Fp = 157 –159°) werden mit Zn-Pulver in CH_3COOH zunächst 2 Std. lang bei 25°, dann 1 Std. lang bei 60–65° reduziert. Man entfernt das Zn mit 50 g Adipinsäure als Adipat, überführt die Diaminlösung bei pH 2 in das Hydrochlorid, engt ein, wäscht mit heißer HCl und dann mit absolutem Alkohol. η = 14 g, 72 %. 10 g des Hydrochlorids werden mit 10 g festem NaOH gut zerrieben und im Vakuum bei 110–125°/20 mmHg.Col. abdestilliert. In dieser Weise wird jedwelche Zersetzung des Diamins vermieden. η = 4,25 g, 69,3 %. Ist leicht löslich in Wasser, Äthanol und warmem Benzol. Fp = 98°.

Analyse $C_4H_{12}N_4$: *Ber.* C 41,36; H 10,41; N 48,22 %
Gef. C 41,18; H 10,57; N 47,80 %

II. *N,N'-Diamino-piperazinmaleat.* Man löst heiß 0,02 Mol Maleinsäure in 60 ml n-Butanol, kühlt ab und gießt in eine Lösung von 0,02 Mol Diamino-piperazin in 60 ml Butanol. Der weiße Niederschlag wird mit Butanol ausgewaschen. Löslich in Wasser, Fp = 170°, η = 85 %.

Analyse $C_8H_{16}O_4H_4$(232,2): *Ber.* C 41,38; H 6,95; N 24,13 %
Gef. C 41,53; H 7,09; N 23,79 %

III. *N,N'-Diamino-piperazinadipat.* Man löst 0,02 Mol des Diamins in n-Butanol bei 80–90°, kühlt ab und fällt mit – in Butanol gelöster Adipinsäure (0,02 Mol), filtriert den weißgelblich gefärbten Niederschlag ab und wäscht mit Butanol aus. Fp = 240°, η = 82 %. Löslich in Wasser:

Analyse $C_{10}H_{22}O_4H_4$(262,3): *Ber.* C 45,76; H 8,45; N 21,36 %
Gef. C 45,62; H 8,59; N 20,98 %

IV. *N,N'-Diamino-piperazincitrat.* Zu 0,1 Mol, in heißem n-Butanol gelöstem und dann abgekühltem Diamino-piperazin fügt man 0,1 Mol in Butanol gelöster Zitronensäure, filtriert den beim Beginn weiß und beim Stehen gelblich gefärbten Niederschlag und wäscht mit Butanol aus. Ist löslich in Wasser. Fp = 145°, η = 93 %.

Analyse $C_{10}H_{20}O_7N_4$(308,3): *Ber.* C 38,95; H 6,54; N 18,17 %
Gef. C 38,78; H 6,41; N 17,96 %

V. *1,4-Bis-(benzyl)-N,N'-diamino-piperazinhydrochlorid.* Man kondensiert 0,03 Mol in 60 ml absolutem Alkohol gelöstes Diamin-piperazin mit 0,06 Mol Benzylchlorid durch 75' langem Erhitzen mit Rückflußkühler. Das Produkt kristallisiert in weißgelblich gefärbten glänzenden Blättchen. Man wäscht mit absolutem Alkohol und dann mit Äther aus. Löslich in Wasser und schwerlöslich in organischen Lösungsmitteln. Fp = 232°, η = 44%.

Analyse $C_{18}H_{25}N_4Cl$ (332,9) : *Ber.* C 64,94 ; H 7,57 ; N 16,83%
Gef. C 65,18 ; H 7,69 ; N 16,51%

VI. *Phenylacetyl-N,N'-diamino-piperazinhydrochlorid.* Man löst bei 70–80° 0,04 Mol des Diamins in 120 ml Benzol, kühlt auf 40° ab, versetzt vorsichtig in kleinen Teilen mit 0,041 Mol Phenylessigsäurechlorid, filtriert den schwach-gelblich gefärbten Niederschlag ab und wäscht zunächst mit Benzol, dann mit Äthanol und schließlich mit Äther aus. Schmilzt bis 280° nicht. η = 55,8%. Ist ziemlich löslich in Wasser und unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Analyse $C_{12}H_{19}ON_4Cl$ (270,7) : *Ber.* C 53,24 ; H 7,08 ; N 20,70%
Gef. C 53,05 ; H 7,03 ; N 21,03%

VII. *Benzoyl-N,N'-Diamino-piperazinhydrochlorid.* 0,03 Mol des bei 70–80° in 90 ml Benzol gelösten und auf 30° abgekühlten Diamins fügt man mit Vorsicht und in kleinen Portionen zu 0,027 Mol Benzoylchlorid (Temperatur 70°). Man filtriert den gelblich gefärbten Niederschlag, wäscht mit heißem Benzol, dann mit kaltem Äthanol und schließlich mit Äther aus. Färbt sich bei 240° dunkel, ist löslich in warmem Wasser und unlöslich in organischen Lösungsmitteln. η = 65%.

Analyse $C_{11}H_{17}ON_4Cl$ (256,72) : *Ber.* C 51,46 ; H 6,68 ; N 21,83%
Gef. C 51,69 ; H 6,61 ; N 22,08%

VIII. *Cinnamoyl-N,N'-diamino-piperazinhydrochlorid.* Man löst 0,03 Mol Zimtsäurechlorid in 40 ml Benzol und kondensiert mit 0,031 Mol in 80 ml Benzol gelöstem Diaminopiperazin durch Kochen mit Rückflußkühler. Nach etwa 30' bildet sich ein gelblicher Niederschlag. Man kocht weitere 3 Std. mit Rückflußkühler, filtriert, wäscht mit Benzol, dann mit wenig Wasser, nachher mit Äthanol und schließlich mit Äther aus. Schmilzt nicht bis 280°, η = 46%. Löslich in warmem Wasser, schwerlöslich in Azeton und Chloroform.

Analyse $C_{13}H_{19}ON_4Cl$ (282,7) : *Ber.* C 54,87 ; H 6,77 ; N 19,82%
Gef. C 54,99 ; H 6,78 ; N 19,56%

IX. *N*-p-*Toluolsulfonyl-N'-amino-piperazin.* Man neutralisiert 1,89 g Diamino-piperazinhydrochlorid mit 1,68 g $NaHCO_3$ und kondensiert in Anwesenheit weiterer 1,68 g $NaHCO_3$ mit 4,91 g Chloramin T, das stufenweise 30' hindurch bei ständigem Umrühren hinzugefügt wird. Es bildet sich ein gelblicher Niederschlag. Man rührt bei Zimmertemperatur weitere 2 Std. lang um bis die Schaumbildung beendet ist, filtriert und wäscht mit Wasser aus. Fp = 111°, η = 51,5%. Ist unlöslich in Wasser. Kann in das Hydrochlorid überführt werden.

Analyse $C_{11}H_{17}O_2N_3S$ (255,3) : *Ber.* C 51,75 ; H 6,71 ; N 16,46%
Gef. C 51,50 ; H 6,82 ; N 16,18%

X. *N-Benzolsulfonyl-N'-amino-piperazin.* Wird wie IX mit 4,64 g Chloramin B erhalten. Man rührt bei Zimmertemperatur 3 Std. lang hindurch um bis die Schaumbildung beendet ist, filtriert den gelblichen Niederschlag und wäscht mit Wasser aus. Fp = 125°, η = 45%. Ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Pyridin. Kann in das Hydrochlorid überführt werden.

Analyse $C_{10}H_{15}O_2N_3S$ (241,3) : *Ber.* C 49,77 ; H 6,26 ; N 17,41%
Gef. C 49,00 ; H 6,15 ; N 17,21%

XI. *1,4-Bis-(acetylphenothiazin)-N,N'-diamino-piperazin.* Man kocht 30' lang mit Rückflußkühler in Toluol Chloracetylchlorid und Phenothiazin, destilliert das Toluol ab und kondensiert 0,05 Mol des erhaltenen 10-β-Chloracetyl-phenothiazins in 15 ml Toluol gelöst, mit 0,05 Mol des Diamins durch 2 Std. langem Kochen mit Rückflußkühler. Man filtriert und verwirft den entstandenen Niederschlag, verdampft das Toluol und wäscht das erhaltene Produkt mit Wasser und dann mit Äther aus. Ist löslich in Azeton, Äthanol, in warmem Benzol und unlöslich in Wasser. Fp = 154°, $\eta = 47\%$.

Analyse $C_{32}H_{30}O_2N_6S_2$ (594,7) : *Ber.* C 64,61 ; H 5,08 ; N 14,13%
Gef. C 64,30 ; H 4,97 ; N 13,86%

XII. *1,4-Bis-(O,O-dimethyl-phosphon)-N,N'-diamino-piperazin.* O,O-dimethyl-chlorphosphonat wird bei starker Kühlung mit CH_3OH und $POCl_3$ erhalten und 0,04 Mol des entstandenen $(CH_3O)_2.POCl$ werden mit 0,02 Mol Diamino-piperazin durch 1,5 Std. langem Erhitzen bei 60° auf dem Wasserbade kondensiert. Man filtriert den gelblichen Niederschlag und wäscht mit absolutem Alkohol aus. Färbt sich bei 170° dunkel und wird schwarz bei 210°, ist unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. $\eta = 65\%$.

Analyse $C_8H_{22}O_6N_4P_2$ (332,2) : *Ber.* C 28,92 ; H 6,67 ; P 18,65 ; N 16,86%
Gef. C 28,73 ; H 6,81 ; P 18,97 ; N 17,02%

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 523–527 (1966)

RESEARCH ON THE STRUCTURE OF POLYESTER FIBRE BY ELECTRON MICROSCOPY

ELENA STANCIU-STOIAN

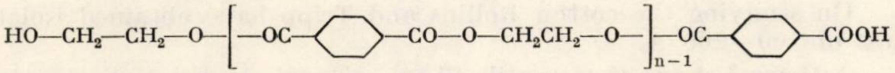
"V. I. Lenin" Institute of Economic Sciences, Bucharest

Received September 15, 1965

This paper presents some research made on sections of polyester fibre, namely on Teron (normal fibre and fibre irradiated with thermic neutrons) by means of an electron microscope. From the microphotographs obtained one can ascertain that the synthetic polymer fibres have a fibrillar structure. Small groups of fibrils form nearly cylindrical cords. New, interesting research problems are thus laid open, as such a structure might explain some behaviours of synthetic polymer fibres in the finishing processes and some of their physical, mechanical and chemical properties and therefore should permit new orientations, in the grafting phenomena of copolymers in general.

1. Polyester fibres have been obtained for the first time in 1941 by I. R. Whinfield and I. I. Dickson [1,2] and produced on a large industrial scale in 1947.

In Romania, researches now in the pilot stage, are made on a fibre of this sort called Teron. The way of obtaining it, is based on polycondensation of dimethyleterphtalate with ethyleneglycol. The polymer has a degree of polymerisation of 100–150 and the following formula:



It is produced at finesses of 1.5 ; 2 ; 3 ; 4 and 5 den (that is to say 166 ; 223 ; 334 ; 445 ; 556 mtex) mostly as short fibres.

The polyester fibre successfully replaces, either in part or totally, the wool. It stands very well the combing operation and therefore it is used in mixtures with fine wool. The obtained tissues present also some advantages : they have a soft and warm touch, they can be milled and raised, have a small creasing degree, hold very well the crease, have

---

[1] J. R. Whinfield, *Nature*, **158**, 930 (1946).

[2] * * * ICECHIM, "Fibre sintetice", Ed. Teh., Bucharest, 1960.

a small pilling effect, a big resistance to rubbing. The polyester fibre may also be mixed with cotton, rayon or flax for embettered tissues. With continuous thread, of the silk type, Teron fibre has only limited uses, especially for technical tissues. In textured form, the polyester fibre is used in the knitting industry.

Cosselett, [3] (1957) taking a general view on results obtained up to him in the technique of working with the electron microscope, puts into evidence two big difficulties arising in the study of textile fibres by this method. These are :

— frequent destruction of the examined product bombarded by a flow of electrons, owing to the production of thermic energy or to the breaking of chemical bonds as a result of ionization ;

— confused images due to electrons absorption when the product is more than 0.2 mμ.

Numerous attempts have been made for obtaining very thin sections so that they might be studied by the electron microscope.

C. A. Cooper [4] has shown the possibility of studying the textile fibres with the electron microscope by grinding them mechanically, by ultrasonics, by reproduction of thin films, with the help of approx. 0.2 mμ sections and by carrying out replicas of sectioned surfaces.

D. G. Drummond, [5] J. C. Guthrie, [3] M. L. Rollins and V. D. Tripp [6] have shown that only the replica of the fibre surface is possible, as sections thinner than 0.2 mμ could not be obtained. Attempts have also been made by other methods, but only on the surface of the fibres or on crumbed fibres.

N. S. Zhirkov and co-workers, [7] and V. A. Marihin and co-workers, [8] have studied the supermolecular structure by means of the replica method on Capron fibre, polyethylenes and Lavsan. They have ascertained the fibrous appearance of oriented polymers. i.e. fibrils appearing by their way of orientation.

Peck and Kaye [3] have examined cellulose acetate by the electron microscope and the results obtained have confirmed the study carried out with the optical microscope by Siemens and Horolett regarding the existance of a more consistent covering of the acetate fibre.

On studying the cotton Rollins and Tripp have obtained isolated fibres of 100–200 Å.

Astbury [3] shows that textile fibres, natural or chemical, examined by the electron microscope, show microfibrillar association of relatively uniform size. According to Hock, [3] a "noncrystalline domain", in a fibre corresponds to interfibrillar spaces, while the "crystalline domain" of the fibre represents the totality of the fibrillar mass.

---

[3] C. I. Guthrie, *J. Textile Inst.* (*Proc.*), **4**, 248 (1956).

[4] C. A. Cooper, *Hexagon Digest*, **3**, 20 (1956) ; *Melliand Textilberichte*, **9**, 82 (1956).

[5] G. D. Drummond, *J. Textile Inst. Transactions*, **2**, 53 (1953).

[6] Mary L. Rollins and Verne D. Tripp, *Textile Res. J.*, **4**, 345 (1954).

[7] N. S. Zhircov, A. V. Marihin, P. L. Romankova and I. A. Slitker, *Vysokomol. Soedinenyia*, **4**, 282 (1962).

[8] A. V. Marihin, P. L. Romankova and I. A. Slutker, *Vysokomol. Soedineniya*, **12**, 1795 (1963).

It has been assumed[9] that sections up to a 70 Å thickness could be obtained by means of the ultramicrotome.

It is possible for N. Badarany[10] to have used such a method in the study of the cellulose structure, thus obtaining very interesting pictures of the grouping of a small number of fibrils in "cords" the fibrils being helicoidally set in narrow turns.

From the above mentioned researches we can establish that :

a) the study of the fibre section is difficult owing to the destruction of the prepared sample while examined by the microscope or to the confused images due to the thickness of the section ;

b) different means of obtaining suitable prepared samples have been tried (grinding of fibres, polymer films, etc.) and especially the study of the surface of the fibres only by the replica method ;

c) the study of microfibrils associated to natural and chemical fibres has been used and it has been possible to obtain a section which can be analysed with cellulose fibres.

2. The results we have acquired show that these assumptions are and remain partially only hypotheses. Hoping that a personal research could lead to other conclusions, we have started the investigation which form the subject of this paper.

We have focussed our experiences on the latest synthetic fibre a fibre of high possibilities, the polyester fibre called Teron, which we have studied in sections by means of the electron microscope. The study has been carried out on normal fibre and also on fibres subjected to a flow of neutron in order to permit the observation of the destructive effect of nuclear energy on the polymers structure. For the irradiation a nuclear reactor of the heterogeneous type, of 2,000 kV, from the Institute for Atomic Physics, has been used. The fibres have been submitted to a flow of thermic neutrons of 1.5×10^{17} n.cm^{-2}, for 10 hours.

The parallelysed and thightly tensioned fibres have been embedded in a copolymer of methymethacrylate with butyl methacrylate. By this method we have obtained solid blocks of which transversal sections have been cut.

For this purpose we have made use of a slightly modified ultramicrotome of the Philipps type. We have thus been able to obtain sections through the fibres of 150—200 Å, which gave clear enough images. The sections have been collected on copper grills covered with Formvar.

The analysis of the sections (of the normal and irradiated fibres) and their photographing, have been achieved with an electron microscope of the WF—SEM 2—2 type, and a 10,000 times direct magnifying on the screen.

---

[9] R. Meredith and J. W. S. Hearle, "Physical methods for the study of textile materials", Textile Book Publishers, New York, 1959, p. 410.

[10] N. Badarany, *Compt. rend.*, **257**, 904 (1963).

The microphotographs of the Teron fibres sections, put remarkably clear into evidence the fibrillar structure of the polyester. In the six enclosed microphotographs the helicoidal setting of the fibrils, as well as their deterioration by the neutron flow can be seen.

In figures 1, 2 and 3 the microphotographs of normal fibres of polyethyleneterephtalate in oriented state, magnified 10,000 times, are presented.

One can see in figure 1 how a structure in the form of scales, arc spirals, or, more plastically, of a row of dented coins, placed one upon another, is repeated with great regularity.

From the calculation of interatomic distances (fig. 4) for a structural unit of polyester a value of approximately 10 Å results, which multiplied by the medium degree of polycondensation, 135, gives a value of about 1,500 Å for the chain length and 4,77 Å for its breadth. Anyhow, from the calculation of the lattice (network) parameter of the Teron fibres roentgenograms achieved by us, the three dimensions of the polyester crystallite correspond to the dimensions theoretically calculated for a structural unit. Thus :

$$c = 10.59 \text{ Å}$$
$$b = 5.94 \text{ Å}$$
$$a = 4.56 \text{ Å}$$

In the same figure one can see black strips of dimension varying from 1,200 to 1,500 Å in length and 5,000 to 6,000 Å in breadth, separated by lighter and narrower strips. From the calculation of interatomic distances and from the size of the black strips, it results that the black strips are polymer chains having a breadth of about four times the length of the chain. As known, the chains of the polymers are set in spirals and the larger breadth could, we believe, be explained, by the interpenetration (overlapping) of the turns of one chain by the turns of another chain, as in figure 2.

Part of the fibrils show in the microphotographs a more or less bent form, which indicates that the fibrils have had own movements in the methacrylate monomer till its polymerisation into the solid form of organic glass (figs. 3 and 5).

What is more difficult to explain is the fact that the black and white strips appear in the microphotographs in a perfectly regular order. This should mean, we believe, that the isolated or overlapping polyester chains place themselves one in front of the other and in continuation, and, under the influence of a force, are obliged to place themselves in a regular order.

This behaviour could be explained by the hydrogen bonds which appear between the chains in the phase in which the melting of the polymer offers a sufficient macromolecular mobility. The setting of macromolecules in fibrils, as well as the setting of the fibrillar cords in creases (fig. 5), account for the great elongation at pulling (400 – 500 %), after extrusion of the Teron fibre.

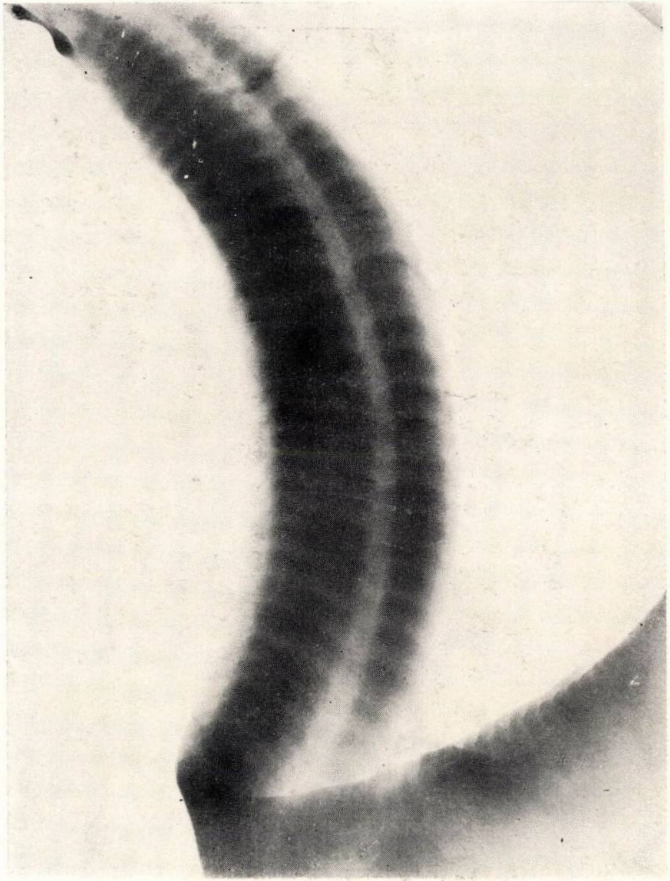


Fig. 1. — Fibrillar cord of nonirradiated polyester fibre (20,000 times magnified).

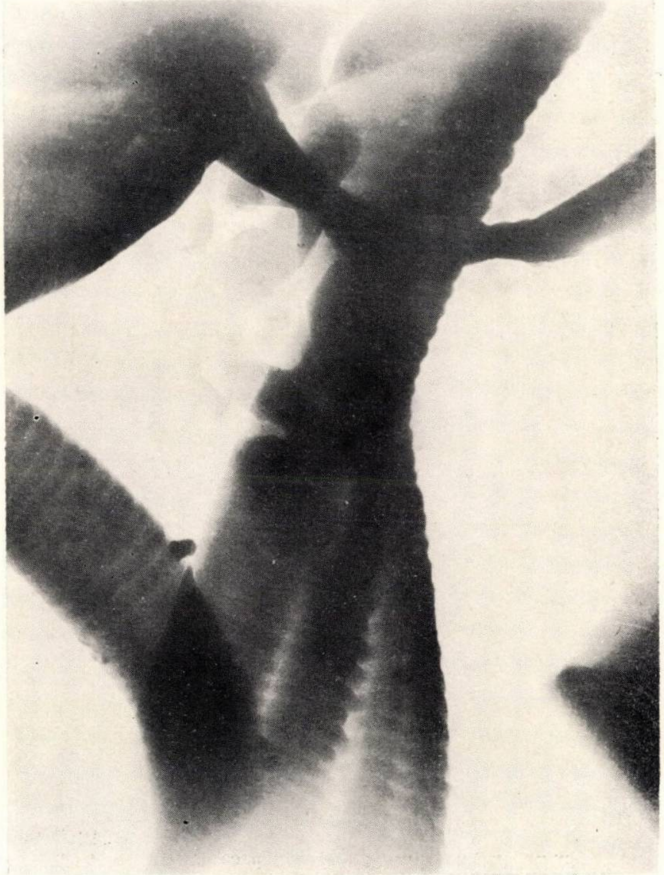


Fig. 2. — Group of fibrillar cords in which their helicoidal fibrillar setting and their overlapping is apparent (20,000 times magnified).

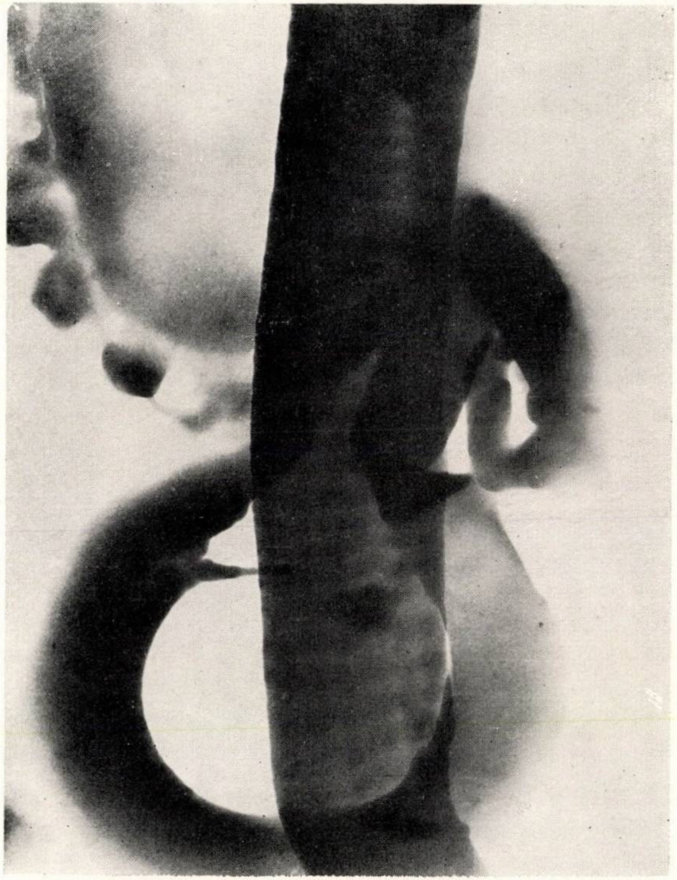
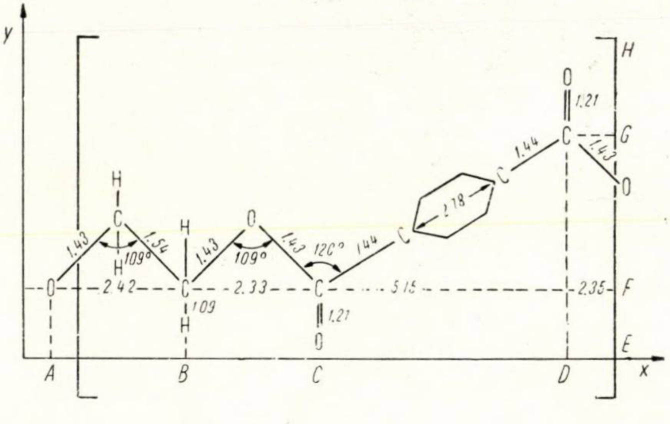


Fig. 3. — Straight fibrillar cords, creased and ringed (20,000 times magnified).

Fig. 4. — Structural unity of the polyester.


y
x
H
G
F
E
A
B
C
D
O
C
H
1.43
1.54
109°
109
1.43
109°
1.43
120°
1.44
2.78
1.44
1.21
1.43
2.42
2.33
5.15
2.35
1.21

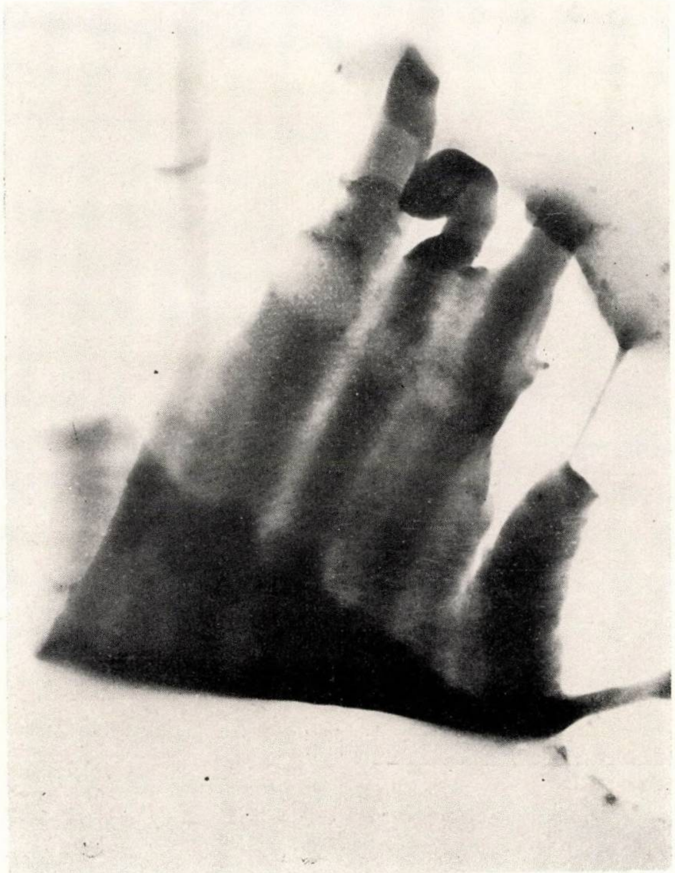


Fig. 5. — Groups of fibrillar cords; the ends made loose through cutting are slackened and flat (20,000 time magnified).

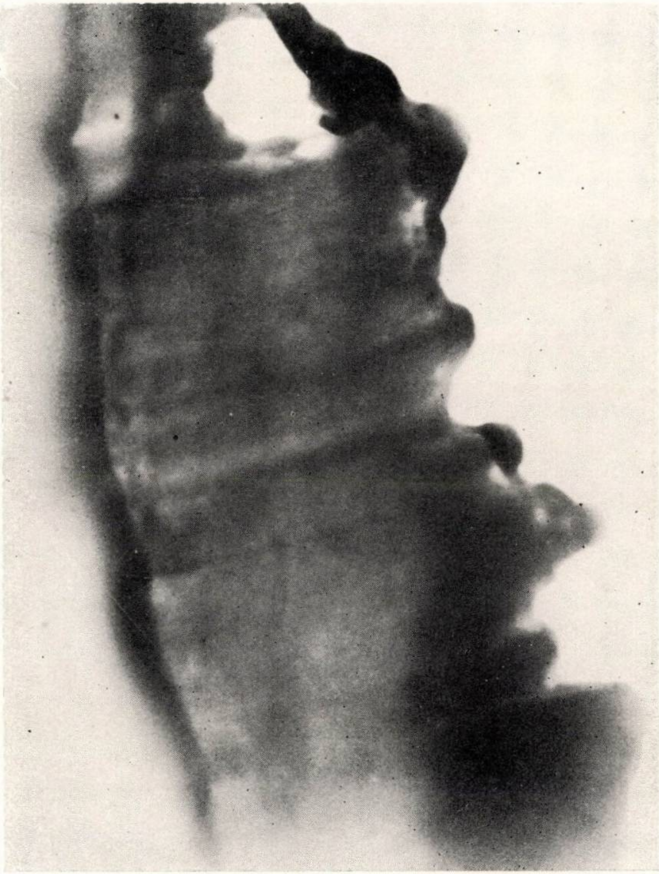


Fig. 6. — A polyester fibril showing its deterioration as a result of irradiation with neutrons (20,000 times magnified).

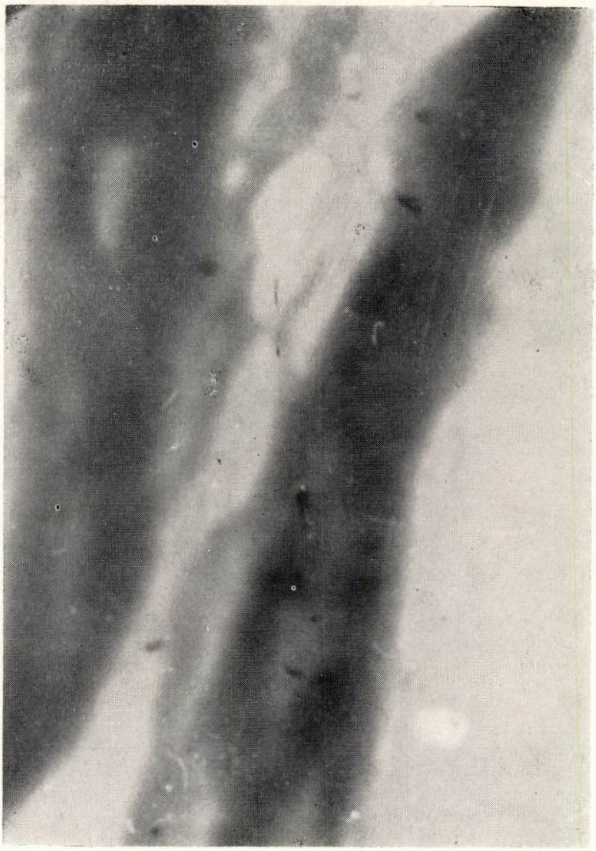


Fig. 7. — Fibrillar cord of a polyester fibre, irradiated with neutrons showing the bonds between fibrils (20,000 times magnified).

Figure 6 represents a fibril irradiated with neutrons in which the helicoidal winding of the fibril as well as the marked dislocation of the turns due to deterioration as a result of its irradiation can be noticed.

Figure 7 represents the reconstruction tendencies of the interfibrillar bonds after the irradiation has produced its destructive effects on the fibre.

3. From the researches presented above we have drawn several conclusions listed as follows :

a) by means of the related method we have succeeded in obtaining slices of 150—200 Å which could be examined by the electron microscope ;

b) the microphotographs obtained with the electron microscope confirm the hypothesis of a fibrillar structure of synthetic fibres similar to that of cell-fibres. The setting of the fibrils in cords of an approximately constant thickness in the whole length is also proved ;

c) it is shown that the elongation capacity, the flexibility of the fibres, is given by the helix fibrils ;

d) a larger amount of nuclear energy has a destructive effect on synthetic polymers ;

e) the tendency of mending broken bonds between fibres dislocated by nuclear irradiation can be observed.

Revue Roumaine de Chimie, 11, 529–532 (1966)

EINWIRKUNG VON *p*-NITROSODIMETHYLANILIN AUF BRENZTRAUBENSÄURE UND IHRE DERIVATE. III[1]

MARIA IONESCU, MARGARETA RUSE und RODICA PETRI

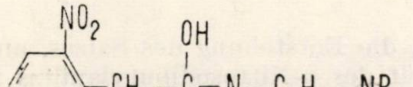
aus dem Laboratorium für Organische Chemie, „Babeş-Bolyai"-Universität Cluj

Eingegangen am 25. September 1965

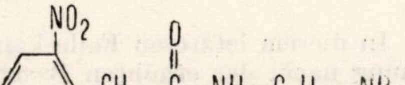
o-Nitrophenylbrenztraubensäure reagiert mit *p*-Nitrosodiäthylanilin unter Kohlendioxydentwicklung, wobei anfangs die Verbindung III entsteht, welche durch Kochen in Benzol oder Äthanol in das Anilid V übergeht. Analog verhält sich auch *p*-Nitrosodipropylanilin, wobei die Verbindungen IV bzw. VI entstehen. *p*-Nitrosodibutylanilin dagegen liefert mit *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure das Salz VII. Es werden die IR-Spektren von I, III, IV mit denen der Verbindungen II, V, VI verglichen und besprochen.

In früheren Arbeiten[2] wurde unter anderem festgestellt, daß sich *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure unter Einwirkung von *p*-Nitrosodimethylanilin decarboxyliert, wobei durch Kondensation zuerst eine Verbindung vom Schmelzpunkt 107° entsteht, welcher, auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften die Formel I zugeschrieben wurde.

Durch Kochen in Benzol oder Äthanol geht diese Verbindung integral in *p*-Dimethylamino-*o*-nitrophenylacetanilid (II) vom Schmp. 207° über:



I R = $-CH_3$
III R = $-CH_2-CH_3$
IV R = $-CH_2-CH_2-CH_3$



II R = $-CH_3$
V R = $-CH_2-CH_3$
VI R = $-CH_2-CH_2-CH_3$

Wir haben nun dieses Studium wieder aufgenommen, erstens um die Struktur I an Hand deren IR-Spektrum zu klären, zweitens um festzustellen ob eine Substitution des Radikals Methyl in *p*-Nitrosodimethylanilin mit anderen Alkylradikalen auf die Decarboxylierungsreaktion der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure Einfluß hat.

---

[1] II. Mitteilung: I. Tănăsescu und M. Ruse, *Chem. Ber.*, **96**, 1762 (1963).

[2] I. Tănăsescu und M. Ruse, *Chem. Ber.*, **92**, 1265 (1959).

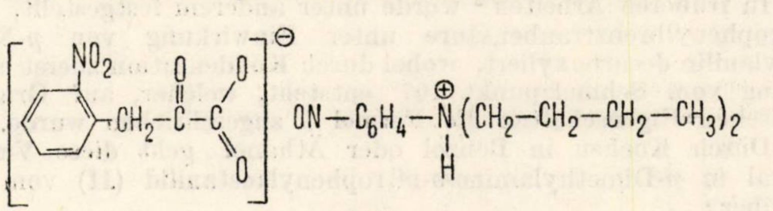
Dabei konnten wir feststellen, daß die Decarboxylierungsreaktion und anschließende Kondensation in Gegenwart von *p*-Nitrosodiethyl- oder -dipropylanilin in analoger Weise verläuft, wobei die Produkte III vom Schmp. 102°, bzw. IV vom Schmp. 96° sowie die entsprechenden Anilide V vom Schmp. 176° und VI vom Schmp. 152° isoliert und beschrieben werden konnten.

Zwecks Bestätigung ihrer Struktur, wurden die Anilide V und VI durch direkte Synthese, und zwar durch Kondensation von *o*-Nitrophenylacetylchlorid mit *p*-Aminodiethyl(dipropyl)anilin dargestellt. Dabei erhielten wir Verbindungen deren Mischschmelzpunkte keine Depression ergaben.

Durch Hydrolyse der Anilide V und VI in saurem Medium wurde in beiden Fällen sowohl *o*-Nitrophenylessigsäure als auch *p*-Aminodialkylanilin erhalten.

Bei der Einwirkung von *p*-Nitrosodibutylanilin auf *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure unter ähnlichen Bedingungen wird keine Entwicklung von Kohlendioxyd beobachtet und als Ergebnis der Reaktion scheidet sich von Anfang an ein stabiles, kristallförmiges Produkt vom Schmp. 96° ab.

Dieses ist kein Anilid da seine Eigenschaften davon sehr abweichen. So z.B. wird durch saure Hydrolyse *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure abgeschieden. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substanz vom Schmp. 96° beweisen, daß das Salz der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure mit *p*-Nitrosodibutylanilin (VII) erhalten wurde:



(VII)

In diesem letzteren Falle kann die Entstehung des Salzes, unserer Meinung nach, der erhöhten Basizität des *p*-Nitrosodibutylanilins zugeschrieben werden, welches viel leichter ein Oniumsalz bildet, als bis zum entsprechenden Phenylhydroxylamin reduziert zu werden, welches entsprechend dem gegebenen Mechanismus[2] ein Glied der Decarboxylierungsreaktion bildet.

Diese Erklärung des Reaktionsablaufs stimmt mit den früheren Ergebnissen[1] überein. Hier wurden verschiedene Brenztraubensäuren in Abhängigkeit von ihrer Dissoziationskonstante mit derselben organischen basischen Verbindung versetzt wobei Oniumsalze oder Anilide isoliert werden konnten.

Um die Konstitution der Verbindung I und damit auch die der Produkte III und IV zu sicheren, wurden auch deren IR-Spektren untersucht.

Das IR-Spektrum der Produkte I, III und IV unterscheidet sich wesentlich von dem der entsprechenden Anilide II, V und VI.

Die Anilide zeigen charakteristische Amid-Absorptionsbanden: Produkt II zeigt eine Absorptionsbande bei 3 310 cm^{-1} bzw. 1 655 cm^{-1}. Produkt IV zeigt eine Absorptionsbande bei 3 340 cm^{-1} bzw. 1 663 cm^{-1}. Produkt VI zeigt eine Absorptionsbande bei 3 290 cm^{-1} bzw. 1 667 cm^{-1}.

Im IR-Spektrum der Substanzen I, III und IV verschwinden diese der Amidstruktur charakteristischen Banden. Dafür erscheinen andere, breitere Banden:

für Produkt I bei 3 160 cm^{-1}
für Produkt II bei 3 150 cm^{-1}
für Produkt III bei 3 165 cm^{-1}

welche der Valenzschwingungen der assoziierten — OH-Bindung zukommen können. Diese Absorptionsbande fehlt im Spektrum des Benzoylderivats der Substanz I womit die obige Zuordnung bekräftigt wird.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert; die Analysen wurden im Laboratorium für Mikroanalyse des Lehrstuhls für organische Chemie ausgeführt und die IR-Spektren mit einem Doppelstrahl Spektrophotometer Zeiss UR—10 als KBr-Preßlinge aufgenommen.

o-*Nitrophenylbrenztraubensäure* wurde nach Literaturangaben [3] dargestellt, Schmp. 121°.

Bemerkung. Bei öfterer Wiederholung dieser Synthese isolierten wir jedes Mal als Zwischenprodukt in kleiner Menge (24,5%) das Azlacton [3] und es wurde daneben in viel größerer Menge (75,5%) noch eine gelbe, in Benzin unlösbare Substanz erhalten. Durch dessen Umkristallisieren aus Äthylalkohol erhält man eine krist. Verbindung vom Schmp. 205°, die α-Acetamino-*o*-nitrozimtsäure, welche durch saure Hydrolyse ebenfalls zur *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure führt.

Das Zwischenprodukt dieser Synthese [3] ist dementsprechend ein Gemisch von Azlacton und α-Acetamino-*o*-nitrozimtsäure deren Konstitutionsbestimmung mit Hilfe der Mikroanalyse und der Oxydation mit $KMnO_4$ erfolgte. Letztere führt zu *o*-Nitrobenzoesäure vom Schmp. 147°.

$C_{11}H_{10}N_2O_5$ *ber.*: N 11,20%
gef.: N 11,15%

p-*Nitrosodiäthylanilin* wurde entsprechend den Literaturangaben [4] erhalten.

Dipropylanilin, nach Literaturangaben [5] dargestellt.

p-*Nitroso-dipropylanilin,* nach [5] dargestellt.

Dibuthylanilin, nach Literaturangaben [6] dargestellt.

p-*Nitroso-dibuthylanilin,* entsprechend Angaben [7] dargestellt.

p-*Diäthylamino-*o-*nitrophenylanilid* (*V*).

---

[3] J. R. Johnson, „Organic Reactions", Bd. 1. John Wiley et Sons, New York 1942, S. 253.

[4] L. Vanino, „Handbuch der präparativen Chemie", Bd. 2, 3, Stuttgart, 1937, S. 676.

[5] A. I. Vogel, „Practical organic chemistry" Ed. 3, London, 1962, S. 279.

[6] A. Mandl, *Monatsh.*, **7**, 99 (1886).

[7] J. Reilly und M. J. Hickinbotton, *J. Chem. Soc.*, **113**, 103 (1918).

Einer Lösung von 5 g *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure in 5 ml Äthanol wird eine Lösung von 5 g *p*-Nitrosodiäthylanilin in 5 ml Äthanol beigemischt. Es findet eine langsame Kohlendioxydentwicklung statt. Nach 12 Std. Stehen, filtriert man den rötlichgelben Niederschlag ab und kristallisiert aus Äthanol um (kurzes Erwärmen !) wobei das Produkt III vom Schmp. 102° isoliert wird.

Durch Kochen in Benzol oder Äthanol liefert III das rotbraune Anilid V vom Schmp. 176°.

$C_{18}H_{21}O_3N_3$ *ber.* : N 12,87%
gef. : N 12,92%

p-*Dipropylamino*-o-*nitrophenylanilid* (*VI*)

Der Vorgang ist wie oben, man erhält zuerst IV vom Schmp. 96°. Beim Erwärmen in Lösungsmitteln erhält man das Anilid VI von gelber Farbe und Schmp. 152°.

$C_{20}H_{25}O_3N_3$ *ber.* : N 11,83%
gef. : N 11,90%

Es ist zu bemerken, daß sowohl III als auch IV mit Eisenchloridlösung [2] eine charakteristische Farbreaktion geben.

Das Salz der o-*Nitrophenylbrenztraubensäure mit* p-*Nitrosodibuthylanilin* (*VII*).

Einer Lösung von 0,5 g *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure in 2 ml Äthanol fügt man eine alkoholische Lösung (3 cm^3) bei, welche 0,5 ml *p*-Nitrosodibuthylanilin enthält. Man filtriert nach 12 Stunden den Niederschlag. Durch Umkristallisieren aus Äthanol erhält man eine hellgelbe Verbindung vom Schmp. 96°.

$C_{23}H_{29}N_3O_6$ *ber.* : N 9,48%
gef. : N 9,39%

Revue Roumaine de Chimie. **11**, 533–539 (1966)

RÉACTIONS PHOTOCHIMIQUES DANS LA SÉRIE DES DÉRIVÉS DES *o*-NITRO-BENZYLIDÈNE-ACÉTALS. XXII.[1]

L'ISOMÉRISATION PHOTOCHIMIQUE DU TRI-O-(*o*-NITRO-BENZYLIDÈNE)-MIOINOSITOL

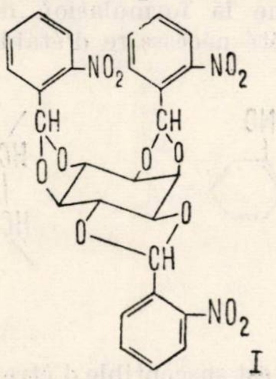
S. MAGER et MARIA IONESCU

Université Babeş-Bolyai, Chaire de chimie organique, Cluj
Institut pédagogique, Chaire de chimie, Cluj

Reçu le 4 octobre 1965

L'étude de l'isomérisation photochimique du tri-O-(*o*-nitrobenzylidène)-mioinositol mène à la conclusion que parmi les trois groupements existant dans la molécule, un seul subit l'isomérisation photochimique. L'épreuve est faite par la synthèse d'un azodérivé (III), d'un dérivé benzoylé (IV) et d'un dérivé azobenzoylé (V) de l'isomère photochimique. Les spectres IR démontrent que l'isomère photochimique doit être formulé comme ester de l'acide *o*-nitroso-benzoïque et non pas comme une combinaison dioxolanique. On discute le mécanisme de la réaction de l'isomérisation photochimique.

L'étude de l'acétalisation des inositols, présentée dans des travaux antérieurs,[1–3] a démontré que l'*o*-nitro-benzaldéhyde forme un triacétal (I) comme seul produit de condensation avec le mioinositol, ce qui mène à la conclusion qu'à cette réaction participent une paire de groupements hydroxyliques située en cis et deux paires situées en trans (*e*, *e*).



I

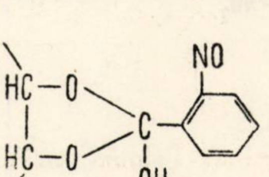
---

[1] Note XXI. S. Mager et M. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 649 (1965).
[2] I. Tănăsescu et S. Mager, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **13**, 69 (1962).
[3] M. Ionescu et S. Mager, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **1964**, 13.

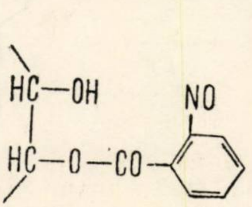
Parce que le tri-O-(*o*-nitro-benzylidène)-mioinositol (I) contient dans la molécule trois groupements *o*-nitro-benzylidéniques susceptibles d'être isomérisés sous l'action des radiations lumineuses, on a entrepris une étude concernant le comportement photochimique de l'acétal I, dans le but de préciser le nombre des groupements *o*-nitro-benzylidéniques isomérisés et d'élucider le problème de la structure du produit obtenu, autant que le problème du mécanisme de la réaction photochimique.

L'action des radiations solaires ou des radiations ultraviolettes de la lampe à vapeurs de mercure sur l'acétal I, en solution benzénique ou chloroformique, mène à l'obtention de l'isomère photochimique II à p.f. = 140° — 145° (avec une préalable contraction). La fonte, de même que la solution dans laquelle on a effectué l'insolation, présente la coloration verte caractéristique à la fonction nitroso parue dans la molécule par suite à l'isomérisation photochimique. Les fonctions nitroso et hydroxyle de la substance II (reconnues au moyen de la spectroscopie IR) peuvent être mises en évidence par l'intermédiaire de leur O-benzoyl-dérivés et azodérivés. Ces dérivés peuvent être utilisés aussi pour établir le nombre des groupements *o*-nitro-benzylidéniques isomérisés. En traitant l'isomère photochimique II avec de l'aniline on obtient une substance orange à p.f. = 130—135° qui soumise à l'analyse élémentaire quantitative s'avère un monoazodérivé (III) et démontre ainsi qu'un seul groupement *o*-nitro-benzylidénique des trois existant dans la molécule du triacétal I subit l'isomérisation photochimique. Ce fait est confirmé aussi par la synthèse d'un dérivé monobenzoylé (IV), en traitant l'isomère photochimique (II) par chlorure de benzoyle. Par la benzoylation de l'azodérivé (III) on obtient un benzoylazodérivé à valeurs de l'analyse élémentaire quantitative en concordance avec celles calculées. L'analyse spectrale en IR effectuée sur les trois dérivés (III, IV, V) atteste les résultats obtenus à l'aide des méthodes chimiques.

En ce qui concerne la formulation du produit d'isomérisation photochimique (II) il a été nécessaire d'établir avec certitude sa structure, parce que le produit est susceptible d'être formulé soit sous la forme dioxolanique (A), soit sous la forme d'un ester de l'acide *o*-nitrosobenzoïque (B).

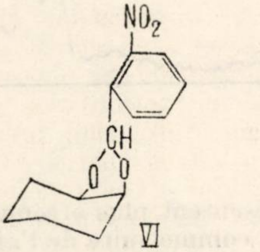


A

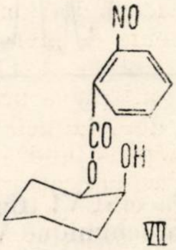


B

Les résultats des travaux [4-7] liés à la structure de quelques isomères des acétals des polyols ou des oses n'étant pas concluants, on a recouru à l'aide de la méthode spectroscopique IR. On a synthétisé dans ce but l'acétal de l'*o*-nitro-benzaldéhyde avec le plus simple polyol cyclique, le 1,2-cis-cyclohexanediol, afin d'arriver à l'élucidation du problème, par comparaison des spectres IR de l'acétal (VI) et de son isomère photochimique (VII).



VI



VII

En effet, dans le spectre d'absorption IR de l'isomère photochimique (VII) apparaît nettement la bande caractéristique de la vibration de valence de la liaison C=O estérique à 1715 cm^{-1} et la bande caractéristique de la liaison C—O appartenant à la fonction carboxyle à 1290 cm^{-1} (fig. 2). Ces bandes manquent dans le spectre de l'acétal VI (fig. 1).

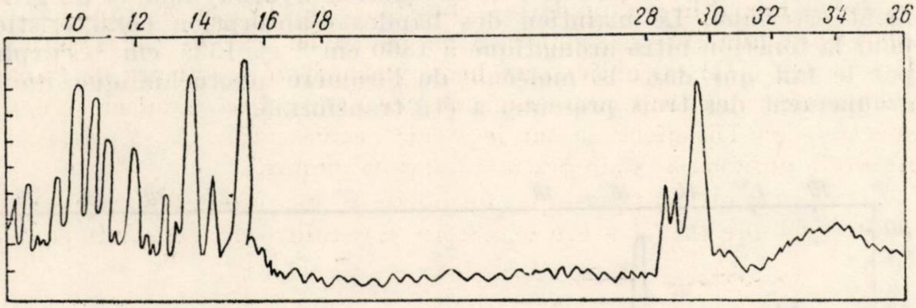


Fig. 1

Les transformations qui accompagnent l'isomérisation photochimique de l'acétal se manifestent aussi par l'apparition d'une bande caractéristique du groupement OH à 3460 cm^{-1}. En même temps les bandes caractéristiques du groupement NO_2 à 1370 cm^{-1} et 1535 cm^{-1} dans

---

[4] E. Bamberger et F. Elger, *Liebigs Ann. Chem.*, **475**, 288 (1929).
[5] I. Tănăsescu et E. Macovschi, *Bull. Soc. Chim. France*, **51**, 1371 (1932).
[6] H. Hibbert et M. Grieg, *Canad. J. Res.*, **4**, 254 (1931).
[7] H. Meerwein et H. Sönke, *Chem. Ber.*, **64**, 2375 (1931).

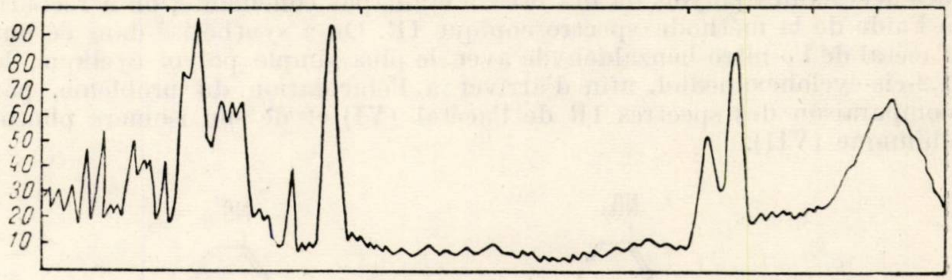


Fig. 2

le spectre de l'acétal VI (fig. 1), se présentent plus atténuées dans le cas du produit photochimique VII (fig. 2), comme suite de l'apparition d'une fonction nitroso qui remplace la fonction nitro.

Il en résulte donc que la seule formulation correcte pour les isomères photochimiques des acétals de l'*o*-nitro-benzaldéhyde avec les polyols est celle qui représente ces produits comme des esters de l'acide *o*-nitroso-benzoïque (B).

On a effectué aussi les spectres d'absorption IR de l'acétal I et de son isomère photochimique (II), qui sont représentés par les fig. 3 et 4, et qui démontrent la présence de la fonction hydroxylique et du groupement estérique. Le maintien des bandes d'absorption caractéristiques pour la fonction nitro aromatique à 1360 cm^{-1} et 1535 cm^{-1} s'explique par le fait que dans la molécule de l'isomère photochimique un seul groupement des trois présents, a été transformé.

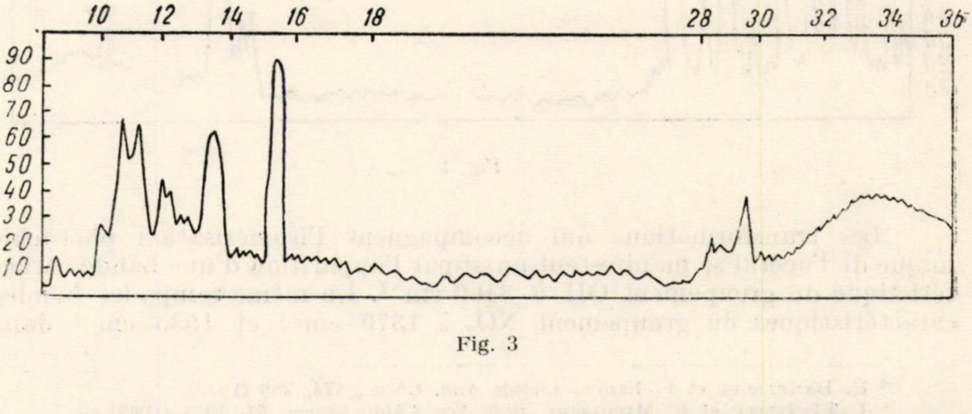


Fig. 3

Considérant les preuves fournies par l'analyse spectrale IR et celles obtenues des comportements chimiques, on peut attribuer les formules

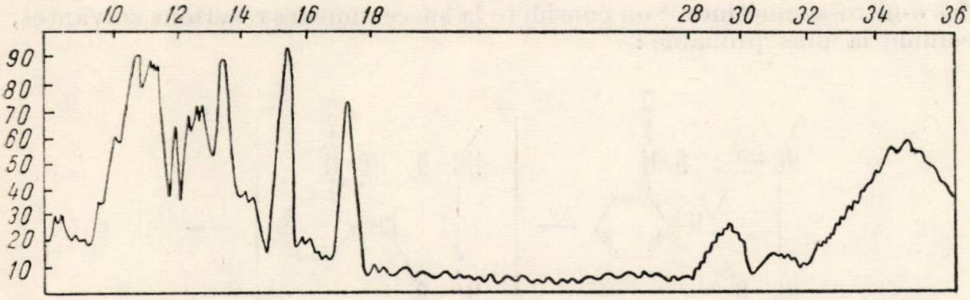
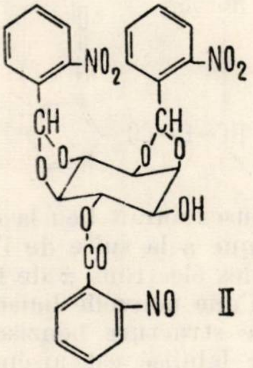
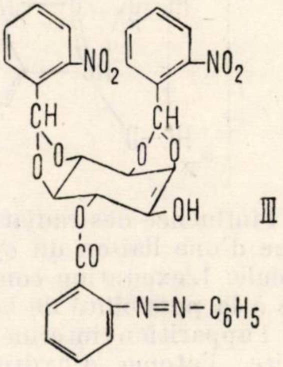


Fig. 4

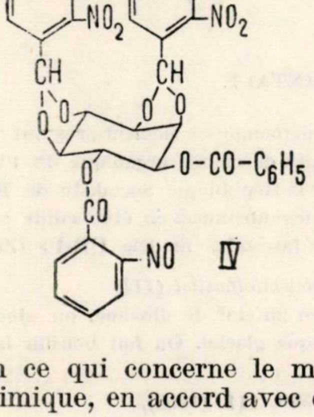
suivantes à l'isomère photochimique II et à ses trois dérivés : azodérivé (III), dérivé benzoylé (IV) et azodérivé benzoylé (V) :


NO_2
NO_2
CH
CH
O
O
O
O
OH
O
CO
NO

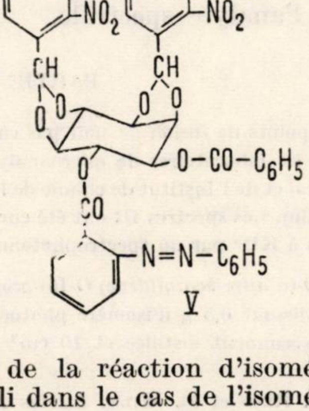
II


NO_2
NO_2
CH
CH
O
O
O
O
OH
O
CO
$N=N-C_6H_5$

III

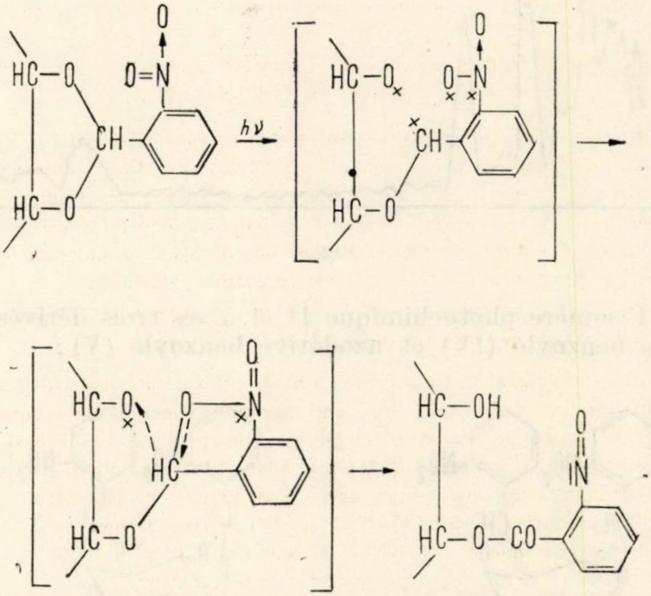

NO_2
NO_2
CH
CH
O
O
O
O
$O-CO-C_6H_5$
O
CO
NO

IV


NO_2
NO_2
CH
CH
O
O
O
O
$O-CO-C_6H_5$
O
CO
$N=N-C_6H_5$

V

En ce qui concerne le mécanisme de la réaction d'isomérisation photochimique, en accord avec celui établi dans le cas de l'isomérisation des *o*-nitro-azométines, [8] on considère la succession des réactions suivantes, comme la plus probable :



Sous l'influence des radiations lumineuses aurait lieu la dissolution homolytique d'une liaison du cycle acétalique à la suite de l'activation de la molécule. L'excitation concomitante des électrons π de la fonction nitro mène à la possibilité de la création d'une nouvelle liaison, accompagnée de l'apparition intermédiaire d'une structure benzisoxazolique. Ensuite, l'atome d'hydrogène ainsi labilisé est aisément attiré par l'atome d'oxygène appartenant antérieurement au pont acétalique, le résultat final étant la formation des fonctions hydroxyle, carbonyle et nitroso mises en évidence autant par les comportements chimiques que par l'analyse spectrale.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les points de fusion ne sont pas corrigés. Les microanalyses élémentaires ont été effectuées dans les laboratoires de microanalyse de la chaire de chimie organique de l'Université Babeş-Bolyai et de l'Institut de chimie de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Filiale de Cluj. Les spectres IR ont été enregistrés sur des substances en état solide sous forme de pastilles à KBr par un spectrophotomètre à double fascicule, modèle UR-10 (Zeiss-Jena).

*Di-O-(*o*-nitro-benzylidène)-O-[(*o*-azofénile)-benzoyle]-mioinositol (III)*

On dissout 0,5 g d'isomère photochimique II en 25 cm^3 de dioxane, on ajoute 2 cm^3 d'aniline récemment distillée et 10 cm^3 d'acide acétique glacial. On fait bouillir la solution pendant une heure en observant le virage de la couleur de vert à l'orange. On précipite le produit de réaction par addition de l'eau. Après la filtration on lave avec de l'eau et on obtient 0,5 g (R = 89 %) de substance orange clair. On purifie le produit par solubilisation en chloroforme et précipitation en benzine. Le produit a le p.f. = 130—133° (préalable contraction).

---

[8] W. RIED et M. WILK, *Liebigs Ann. Chem.*, **590**, 111 (1955).

$C_{33}H_{26}O_{11}N_4$ (654,6) *Calculé* : C 60,55 ; H 4,00 ; N 8,56 %
Trouvé : C 60,39 ; H 4,43 ; N 8,32 %

*Di-O-(*o*-nitro-benzylidène)-O-(*o*-nitroso-benzoyle)-O-benzoyle-mioinositol* (*IV*)

On dissout 0,5 g isomère photochimique en 12 cm^3 pyridine séchée et on ajoute, en agitant et refroidissant, 1 cm^3 chlorure de benzoyle. La couleur de la solution passe immédiatement de vert au jaune et après chauffage en bain-marie pendant six heures à 80°, la couleur devient brune. On purifie la substance par solubilisation en chloroforme et précipitation en benzine. Le produit a p.f. = 180—185° (préalable contraction).

$C_{34}H_{25}O_{13}N_3$ (683,6) *Calculé* : C 59,74 ; H 3,68 ; N 6,14 %
Trouvé : C 59,38 ; H 4,14 ; N 6,13 %

*Di-O-(*o*-nitro-benzylidène)-O-[(*o*-azofénile)-benzoyle]-O-benzoyle-mioinositol* (V)

On dissout 0,3 g azodérivé (III) en 7 cm^3 pyridine séchée et on ajoute en agitant et refroidissant 1 cm^3 chlorure de benzoyle. On fait chauffer pendant huit heures en bain-marie bouillant. On laisse reposer le contenu du flacon pendant 24 heures et on précipite alors avec de l'éthanol, en obtenant une substance orange. On la dissout en chloroforme et on la précipite en benzine. Le produit a p.f. = 125—132° (préalable contraction).

$C_{40}H_{30}O_{12}N_4$ (758,7) *Calculé* : C 63,32 ; H 3,98 ; N 7,38 %
Trouvé : C 63,58 ; H 4,45 ; N 7,19 %

*O-(*o*-nitro-benzylidène)-cis-1,2-cyclohexanediol* (*VI*)

On fait réagir 0,8 g de *o*-nitro-benzaldéhyde et 0,4 g de cis-1,2-cyclohexanediol solubilisé en 2 cm^3 H_2SO_4 75 %, en agitant la suspension pendant 3 heures. On laisse reposer le contenu du flacon pendant 24 heures à la température ambiante. Après ce laps de temps on y ajoute 100 cm^3 d'eau, on filtre et on lave trois fois avec 100 cm^3 d'éthanol aqueux 50 %. On recristallise la substance en benzine. La substance cristalline, incolore à p.f. = 105—106° est identique à celle obtenue par acétalisation du 1,2-cyclohexanediol « double moléculaire ».[9]

$C_{13}H_{15}O_4N$ (249,2) *Calculé* : N 5,62 %
Trouvé : N 5,55 %

*O-(*o*-nitroso-benzoyle)-cis-1,2-cyclohexanediol* (*VII*)

On dissout 0,1 g d'acétal en 10 cm^3 benzène séché et après l'insolation et la filtration on obtient une substance cristalline à p.f. = 146° (décomposition) identique à celle obtenue auparavant.[9]

$C_{13}H_{15}O_4N$ (249,2) *Calculé* : N 5,62 %
Trouvé : N 5,58 %

---

[9] I. Tănăsescu et M. Ionescu, *Bull. Soc. Chim. France*, **7**, 77 (1940).

pendant une heure en [illegible] la couleur se vert à l'orange. On [illegible] le produit de réaction par [illegible] de l'eau. Après la filtration on lave avec de l'eau et on obtient 0,7 g (R = 89 %) de substance [illegible]. On purifie le produit par [illegible] et recristallisation [illegible]. Le produit a le p.f. = 138—142° (probablement avec [illegible]).

$C_{[illegible]}H_{[illegible]}O_{[illegible]}N_{[illegible]}$ [illegible] Calculé : C [illegible] ; H 4,[illegible] ; N [illegible] ;
Trouvé : C 59,80 ; H 4,81 ; N [illegible]

[illegible] (IV)

On dissout 0,5 g [illegible] phénylhydrazine en 15 cm³ pyridine [illegible] et on ajoute [illegible] 1 cm³ chlorure de benzoyle. La couleur de la solution [illegible] au jaune et après [illegible] en bain-marie pendant six heures à 80° la couleur devient brune. On [illegible] la substance par [illegible] en chloroforme et précipitation en benzène. Le produit a p.f. = 180—185° (probablement avec [illegible]).

$C_{[illegible]}H_{[illegible]}O_{[illegible]}N_{[illegible]}$ (683,7) Calculé : C 70,[illegible] ; H 3,[illegible] ; N 6,[illegible]
Trouvé : C 69,[illegible] ; H 4,21 ; N 6,13 %

[illegible] (V)

On dissout [illegible] (II) en [illegible] cm³ pyridine [illegible] et on ajoute en [illegible] l'eau [illegible] de benzoyle. On fait chauffer pendant huit heures en bain-marie [illegible]. On laisse reposer le [illegible] pendant 24 heures et on précipite alors avec de l'[illegible], en obtenant une substance orange. On la dissout en chloroforme et on la précipite au benzène, le produit a p.f. = [illegible] (probablement [illegible]).

$C_{[illegible]}H_{[illegible]}N_{[illegible]}$ [illegible] Calculé : C [illegible] ; H [illegible] ; N 7,[illegible]
Trouvé : C [illegible] ; H 4,[illegible] ; N 7,[illegible]

[illegible] (VI)

On fait réagir [illegible] g [illegible] avec [illegible] g de cis-1,2-cyclo[illegible] en [illegible] cm³ H_2SO_4 [illegible], en agitant la suspension pendant [illegible] heures. On laisse reposer le contenu du flacon pendant 24 heures à la température ambiante. Après ce laps de temps on [illegible] 100 cm³ d'eau, on filtre et on lave trois fois avec 100 cm³ d'[illegible]. On [illegible] la substance [illegible]. La substance cristalline [illegible] a p.f. = 105—106° est identique à celle obtenue par [illegible] de l'[illegible] [illegible].*

$C_{[illegible]}H_{[illegible]}O_{[illegible]}$ (216,2) Calculé : N [illegible]
Trouvé : N [illegible]

[illegible] (VII)

On dissout [illegible] g [illegible] dans 15 cm³ [illegible] et après [illegible] et la filtration on obtient [illegible] substance cristalline à p.f. = [illegible] (identique [illegible] à celle obtenue [illegible]).*

$C_{[illegible]}H_{[illegible]}O_{[illegible]}$ (260,2) Calculé : N [illegible]
Trouvé : N [illegible]

---

* [illegible] et [illegible], *Bull. Soc. Chim. France*, 7, [illegible] (1950).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 541–547 (1966)

ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DES CATALYSEURS ORGANO-MÉTALLIQUES SOLUBLES DANS LES HYDROCARBURES

EM. ANGELESCU et Ş. MOLDOVEANU

Université de Bucarest
Laboratoire de Chimie Technologique et de Chimie Analytique

Reçu le 1er octobre 1965

Dans ce travail on présente plusieurs déterminations spectrophotométriques pour certains systèmes de catalyseurs organo-métalliques ayant une action stéréospécifique dans la réaction de polymérisation de l'éthylène. On a déterminé les spectres dans le visible et l'ultra-violet des systèmes catalytiques suivants : $Al(C_2H_5)_3 - VO(C_5H_7O_2)_2$; $Al(C_2H_5)_3 - Cr(C_5H_7O_2)_3$; $Al(C_2H_5)_3 - Co(C_5H_7O_2)_3$ et $Al(C_2H_5)_3 - Ti(OC_4H_9)_4$. En utilisant la technique des séries équimoléculaires, on a essayé de tirer quelques conclusions concernant le rapport molaire optimum de complexion, en déterminant des extinctions des différents rapports molaires des composants catalytiques.

Les processus de polymérisation stéréospécifique, catalysés par des systèmes organo-métalliques, présentent un intérêt particulier, parce qu'ils offrent la possibilité de synthétiser des produits macromoléculaires ayant des propriétés supérieures ; et ils constituent à la fois des réactions qui présentent un grand intérêt du point de vue théorique.

De nombreuses études expérimentales sur le processus de polymérisation des α-oléfines et des dioléfines, ainsi que les études cinétiques de ces réactions, ont permis de tirer des conclusions généralisées concernant le mécanisme possible de la réaction et des conditions pratiques d'obtention des différents polymères stéréoréguliers.

Les études sur les propriétés physico-chimiques de ces systèmes catalytiques sont moins nombreuses, [1-4] particulièrement celles qui

---

[1] G. Natta, « La Catalyse », Les problèmes de la stéréospécificité et de la sélectivité des catalyseurs. Acad. Press, New York — Londres, 1959.

[2] E. J. Badin, *J. Chem. Phys.*, **63**, 1791 (1958).

[3] G. Natta, *Tetrahedron*, **8**, 86 (1960).

[4] T. S. Djabiev, R. D. Sabirova et A. E. Shilov, *Kinetika i Kataliz.*, **5**, 44 (1964).

cherchent à établir des corrélations entre les propriétés physico-chimiques et l'activité réelle du système catalytique respectif. [5, 6]

Parmi les nombreux systèmes catalytiques organo-métalliques utilisés, les plus étudiés ont été les systèmes classiques, de type Ziegler-Natta. On ne trouve pas cependant dans la littérature de spécialité des études détaillées sur l'action et la nature des catalyseurs complexes de type soluble dans les hydrocarbures.

On considère, d'une manière tout à fait générale, que dans le cas de ces systèmes catalytiques, l'interaction du composant métal de transition avec l'alkyle d'aluminium peut conduire à la formation d'un complexe de type Lewis, selon le schéma :

$$Al(Et)_3 + MeX_3 \rightarrow EtMeX_2 + AlX(Et)_2$$

$$EtMeX_2 \rightarrow [MeX_2]^+ + Et^-$$

$$Al(Et)_3 + Et^- \rightarrow [Al(Et)_4]^-$$

On suppose que l'activité catalytique sera déterminée par l'ensemble d'ions formés, notamment :

$$[MeX_2]^+ [Al(Et)_4]^-$$

Cependant, l'activité catalytique de ces complexes ioniques est souvent déterminée par le rapport molaire entre les composants qui ont une action réciproque. [4, 7-9]

Nous nous sommes proposé, dans ce travail, de déterminer les spectres d'absorption dans le visible et l'u.v., pour les systèmes catalytiques de type soluble $Al(C_2H_5)_3-VO(C_5H_7O_2)_2$; $Al(C_2H_5)_3-Cr(C_5H_7O_2)_3$; $Al(C_2H_5)_3-Co(C_5H_7O_2)_3$ et $Al(C_2H_5)_3-Ti(OC_4H_9)_4$, et de tirer quelques conclusions sur le rapport optimum de complexion des composants catalytiques. En vue de ce dernier but, nous avons déterminé les extinctions des solutions de catalyseurs, formées avec des rapports molaires différents des composants, en utilisant dans nos déterminations des solutions équimoléculaires de composants, conformément à la méthode Jobb.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Pour effectuer les spectres dans le visible, les solutions toluéniques d'acétyle-acétonates de vanadyle, de chrome, de cobalt et celles de tétrabutyle-ortho-titanate, ont été mises en contact — à 20° — avec les solutions formées de triéthyle-aluminium et de toluène. Les

---

[5] I. V. Nicolescu et Em. Angelescu, *J. Polymer Sci.*, **3**, 1226 (1965).

[6] N. N. Semionov et V. V. Voevodski, « Le IIème Congrès de Catalyse », tome I, 1960, 94.

[7] A. E. Shilov, A. K. Shilov et B. N. Bovkov, *Vysokomol. Soedineniya*, **11**, 1688 (1962).

[8] S. Kambara et N. Yamazaki, *Kogyo Kogaki Zashi*, **62**, 229 (1959).

[9] P. E. H. Bawh et R. S. Symcox, *J. Polymer Sci.*, **34**, 139 (1959).

spectres des systèmes catalytiques étudiés ont été déterminés sur un spectrophotomètre Beckmann D. B., en utilisant le toluène comme solution-témoin.

Pour effectuer les spectres d'absorption dans l'u.v., on a utilisé des solutions de catalyseurs dans l'hexane et comme témoin, des solutions de $Al(C_2H_5)_3$ dans l'hexane, ayant la même concentration que les solutions de $Al(C_2H_5)_3$ utilisées pour la préparation des systèmes catalytiques respectifs.

Dans toutes ces déterminations, on a poursuivi seulement l'aspect qualitatif des spectres, les concentrations étant différentes d'un système catalytique à l'autre.

Les extinctions ont été déterminées pour les complexes catalytiques formés pour différents rapports molaires des solutions équimoléculaires des composants catalytiques individuels. Ainsi pour les systèmes à base de $Al(C_2H_5)_3-VO(C_5H_7O_2)_2$ et $Al(C_2H_5)_3-Cr(C_5H_7O_2)_3$ la concentration des solutions était 0,0374 mol/l ; tandis que pour ceux à base de $Al(C_2H_5)_3-Ti(OC_4H_9)_4$, la concentration était 0,200 mol/l. Les longueurs d'onde auxquelles on a effectué les déterminations ont été 460 mμ pour le catalyseur contenant vanadium, 500 mμ pour celui avec chrome, 590 mμ pour celui avec cobalt et 460 mμ pour celui avec titane. Les valeurs de la concentration et de la longueur d'onde ont été prises de la manière qui convenait à nos essais. Toutes les déterminations ont été effectuées dans des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur à l'exception du système à base de cobalt pour lequel on a utilisé, dans nos déterminations, une cuve de 1,09 mm. Le toluène utilisé comme solvant a été séché sur du sodium et maintenu dans une atmosphère d'argon. Toutes les manipulations ont été faites dans une atmosphère d'argon sec et purifié.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Sur les figures 1 et 2 on a inscrit les spectres dans le visible et respectivement ceux dans l'u.v. des systèmes catalytiques étudiés. Sur la figure 3 on indique les spectres, dans le visible, des combinaisons de métal transitionnel, utilisées pour obtenir les systèmes catalytiques étudiés.

On constate que les spectres, dans le visible, des complexes catalytiques formés par l'interaction des deux composants catalytiques sont nettement différents de ceux des combinaisons du V, Cr, Co et Ti pures.

On constate également de la figure 1, que les maxima d'absorption sont situés dans la même région spectrale, pour tous les quatre systèmes étudiés.

Il faut souligner que les spectres en u.v. présentent une grande importance car ils nous permettent d'observer que tous les trois complexes catalytiques provenus de l'interaction du $Al(C_2H_5)_3$ avec du $VO(C_5H_7O_2)_2$, $Cr(C_2H_7O_2)_3$ et $Co(C_5H_7O_2)_3$ présentent une première bande d'absorption avec un maximum à 296—294 mμ et une deuxième bande d'absorption avec un maximum à 220 mμ. La bande à 220 mμ apparaît aussi dans le système catalytique à base de $Al(C_2H_5)_3$ et de $Ti(OC_4H_9)_4$. Evidemment, toutes ces observations indiquées ci-dessus peuvent nous permettre de supposer que les composés aux structures analogues prennent naissance par suite à la réaction entre les deux composants catalytiques.

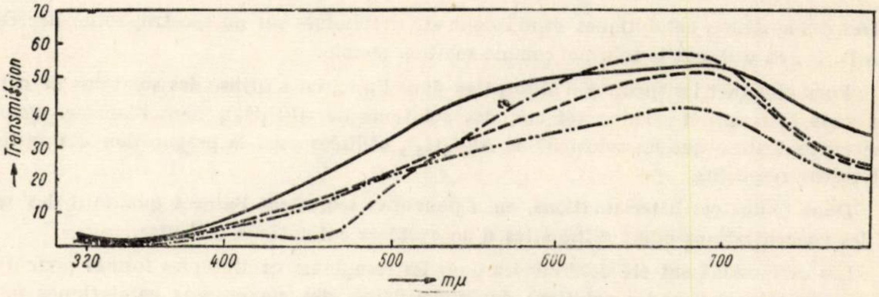


Fig. 1. — Les spectres dans le visible des systèmes catalytiques en solution toluénique. Etalon toluène :

—— $Al(Et)_3-Co(Ac)_3$ ·—·· $Al(Et)_3-Cr(Ac)_3$
·—· $Al(Et)_3-VO(Ac)_2$ — — $Al(Et)_3-Ti(OBu)_4$

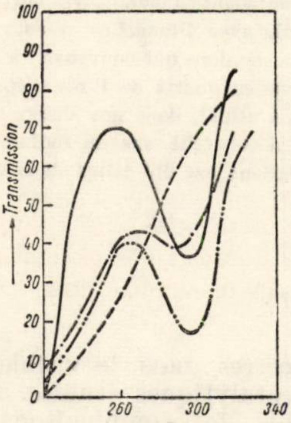


Fig. 2. — Les spectres dans l'u.v. des systèmes catalytiques en solution hexanique. Etalon-solution hexanique de $Al(Et)_3$:

—— $Al(Et)_3-Co(Ac)_3$
·—· $Al(Et)_3-VO(Ac)_2$
·—·· $Al(Et)_3-Cr(Ac)_3$
— — $Al(Et)_3-Ti(OBu)_4$

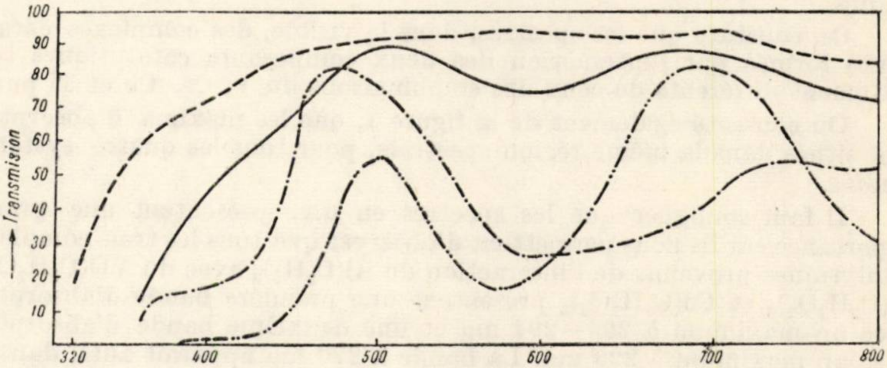


Fig. 3. — Les spectres dans le visible des composés du métal transitionnel en solution toluénique. Étalon toluène :

—— $Al(Et)_3-Co(Ac)_3$ ·—·· $Al(Et)_3-Cr(Ac)_3$
·—· $Al(Et)_3-VO(Ac)_2$ — — $Al(Et)_3-Ti(OBu)_4$

Il est bien connu que, lors de l'interaction du MeXn et de l'$Al(Et)_3$ ont lieu des processus de réduction du composé de métal transitionnel, au compte de l'alkyle d'aluminium. Le fait que les maxima d'absorption apparaissent pour tous les quatre systèmes dans la même région du spectre visible et u.v. permet de supposer que le déplacement de la bande d'absorption n'est pas dû seulement à l'apparition de la forme réduite du métal transitionnel, mais aussi à l'apparition de certaines combinaisons complexes entre les formes réduites et l'$Al(C_2H_5)_3$ en excès.

Si les formes réduites des composés des métaux transitionnels étaient seules responsables du déplacement de la bande d'absorption du spectre, alors celles-ci devraient se situer — pour les quatre systèmes catalytiques — dans des régions spectrales différentes.

Nos observations viennent d'appuyer certaines études de la littérature qui proposent, pour les catalyseurs organo-métalliques, des structures de complexes bimétalliques à forme réduite du composant du métal transitionnel avec $Al(C_2H_5)_3$.

L'activité catalytique des systèmes organo-métalliques est conditionnée par le rapport molaire des composants qui réactionnent. Dans la plupart des cas le système à activité maxima est déterminé à la suite d'un grand nombre d'épreuves expérimentales de synthèse. Dans ce sens nous nous sommes proposé d'essayer de déterminer le rapport molaire optimum de complexion, en utilisant les données des extinctions des solutions équimoléculaires, conformément à la méthode Jobb.

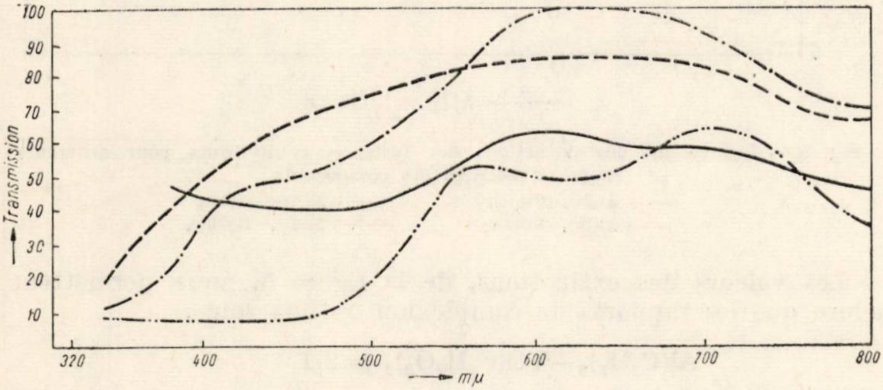


Fig. 4. — Les spectres dans le visible des systèmes catalytiques en solution toluénique. Étalon-solution toluénique des composés du métal transitionnel :

—— $Al(Et)_3-Co(Ac)_3$
·——·· $Al(Et)_3-Cr(Ac)_3$
·——· $Al(Et)_3-VO(Ac)_2$
– – – $Al(Et)_3-Ti(OBu)_4$

On a comparé les spectres des catalyseurs respectifs, dans une solution de toluène, avec une solution témoin du composé du métal transitionnel ; la concentration de cette solution a été identique à celle utilisée pour la préparation du catalyseur.

Dans la figure 4 on a inscrit ces spectres déterminés aussi sur un spectrophotomètre Beckmann D. B.

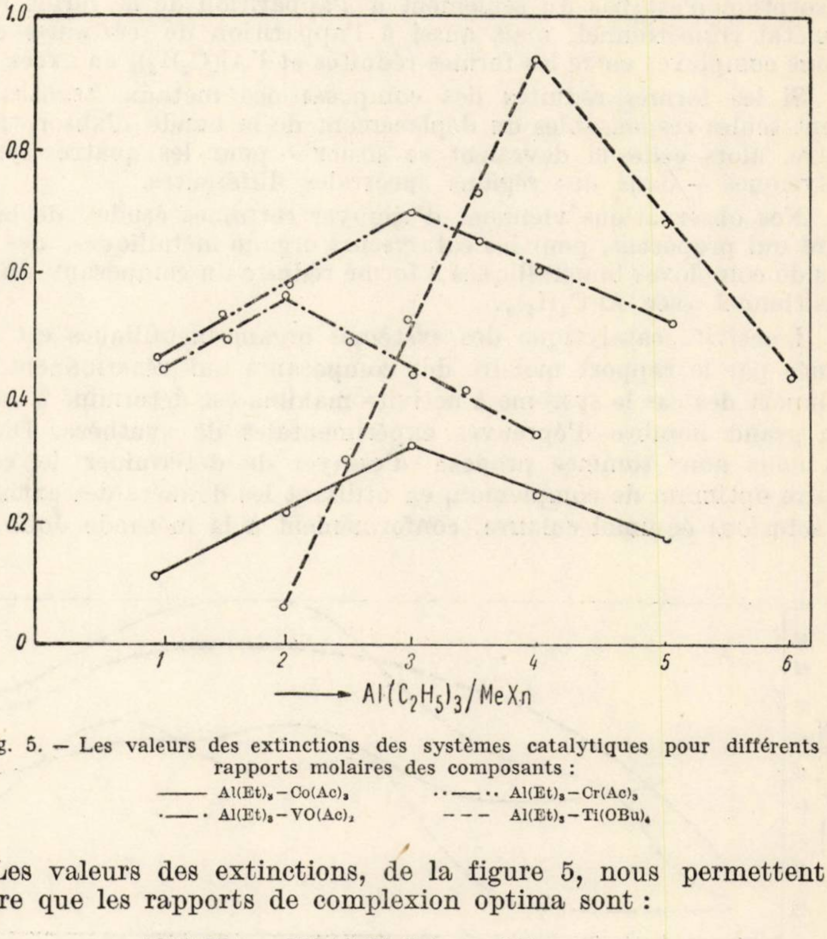


Fig. 5. — Les valeurs des extinctions des systèmes catalytiques pour différents rapports molaires des composants :

——— $Al(Et)_3 - Co(Ac)_3$ ‧‧——‧‧ $Al(Et)_3 - Cr(Ac)_3$

‧——‧ $Al(Et)_3 - VO(Ac)_2$ – – – $Al(Et)_3 - Ti(OBu)_4$

Les valeurs des extinctions, de la figure 5, nous permettent de conclure que les rapports de complexion optima sont :

$$Al(C_2H_5)_3—VO(C_5H_7O_2)_2 = 2/1$$

$$Al(C_2H_5)_3—Cr(C_5H_7O_2)_3 = 3/1$$

$$Al(C_2H_5)_3—Co(C_5H_7O_2)_3 = 3/1$$

$$Al(C_2H_5)_3—Ti(OC_4H_9)_4 = 4/1$$

Ces résultats expérimentaux, en corrélation avec les données de conductivité électrique, permettront de mieux préciser à l'avenir la nature et le mode d'action de ces complexes catalytiques.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

CONCLUSIONS

On a déterminé les spectres dans le visible et dans l'u.v. pour les systèmes catalytiques $Al(C_2H_5)_3-VO(C_5H_7O_2)_2$; $Al(C_2H_5)_3-Cr(C_5H_7O_2)_3$; $Al(C_2H_5)_3-Co(C_5H_7O_2)_3$ et $Al(C_2H_5)_3-Ti(OC_4H_9)_4$. On constate, à partir des données expérimentales, que les maxima d'absorption sont situées dans des régions spectrales analogues, ce qui mène à supposer que ces catalyseurs complexes ont des structures chimiques analogues. Les résultats des extinctions des solutions de catalyseurs — conformément à la méthode Jobb — nous donnent la possibilité de déterminer le rapport molaire optimum de complexion.

ORSZÁGOS M DOKUMENTÁC

Revue Roumaine de Chimie, 11, 541–547 (1966)

REVUES PUBLIÉES PAR LES ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

- **STUDII ȘI CERCETĂRI DE CHIMIE**
- **REVUE ROUMAINE DE CHIMIE**
- **STUDII ȘI CERCETĂRI DE BIOCHIMIE**
- **REVUE ROUMAINE DE BIOCHIMIE**

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

R

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

VOINEA MARINESCU et collab., **Catecolaminele, Biologie-Patologie** (Les catécholamines), 1965, 473 p., 39 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, Fitochimie, vol. I (Traité de biochimie végétale, Ire partie, **Phytochimie**, Ier vol.), 1964, 1–747 p. + 4 planches, 41 lei; IIe vol., 1965, 748–2009 p., 1 pl., 56 lei; IIIe vol., 1966, 2009–2783 p.

KAZIMIERZ GUMIŃSKI, **Termodinamica proceselor ireversibile** (Thermodynamique des processus irréversibles), 1964, 135 p., 6,50 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (La physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), 1964, 578 p., 35 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois de Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei (épuisé).

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂŞCUŢIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

C. D. NENIŢESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (La nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 3,65 lei (épuisé).

G. A. RĂDULESCU, **Proprietăţile ţiţeiurilor româneşti** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 1961, 357 p. + 9 pl., 19,90 lei (épuisé).

I. REICHEL, **Tehnologia coloranţilor antrachinonici** (Technologie des colorants anthraquinoniques), 1961, 440 p. + 3 pl., 21,50 lei (épuisé).

* * * **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24. – 27. September 1961)**, 1963, 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. „Informaţia" – c. 3127

43426

Lei 12.—

F 1103

R

REFERÁLVA

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 11
Nº 5
Mai 1966

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

11, 549–668 (1966), Bucarest

1

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Collège de rédaction :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, M. IONESCU et CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, et Pr G. OSTROGOVICH.

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Le prix d'un abonnement est de 144 lei.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Tome 11, N° 5 Mai 1966

Page

ALICE MARIE GLATZ et ALEXANDRU C. RĂZUŞ, Synthèses de cétones à partir d'acides saturés et du benzène en présence de chlorure d'aluminium 551–554

ALICE MARIE GLATZ, ALEXANDRU C. RĂZUŞ et COSTIN D. NENITZESCO, Cétones cycliques obtenues par condensation d'acides éthyléniques avec le benzène 555–566

E. ANGELESCU et EM. BĂRBULESCU, Détermination du caractère hydrophile-lypophile des systèmes colloïdaux en présence des substances tensioactives cationiques. I 567–572

IGNAT POINESCU, ADRIAN CARPOV and MIHAI DIMA, Sulphonation of the styrene-divinylbenzene copolymer by sulphur trioxide 573–580

S. STERNBERG, I. ADORIAN and I. GALASIU, Thermodynamic properties of binary mixtures of fused silver halides: $AgI + AgBr$; $AgI + AgCl$ 581–584

ALEXANDRU DUCA et TRAIAN BUDIU, Détermination de la constante d'instabilité de l'acide phospho-12-molybdique au moyen de la méthode chromatographique sur papier 585–589

VIJAY MOHAN BHATNAGAR, Cation-exchange properties of charcoal and soil with special reference to fixation and transference of ammonium ions. II 591–606

EM. A. BRATU et RADU Z. TUDOSE, L'absorption dans les colonnes pulsées 607–619

РАДУ З. ТУДОСЕ, Интенсификация абсорбции при помощи пульсаций низкой частоты 621–649

IOAN DRĂGUŞIN and NICOLAE TOTIR, New methods for the determination of organo-mercuric compounds used as fungicides. III. The alkalimetric determination of organo-mercuric fungicides of the $R-Hg-X$ type . . 651–656

F. MIHAI, Anorganische Salze der Dilitursäure 657–667

Rev. Roumaine Chim.

11, 549–668 (1966), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 551–554 (1966)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

SYNTHÈSES DE CÉTONES À PARTIR D'ACIDES SATURÉS ET DU BENZÈNE EN PRÉSENCE DE CHLORURE D'ALUMINIUM

ALICE MARIE GLATZ et AL. C. RĂZUŞ
Institut de Chimie Organique de l'Académie

Reçu le 5 février 1966

La condensation directe d'acides saturés avec des hydrocarbures aromatiques en présence de chlorure d'aluminium a été utilisée pour la synthèse des cétones aryl-aliphatiques. On a obtenu des rendements allant jusqu'à 94 %.

Les cétones aromatiques du type acétophénone, propiophénone, butyrophénone, stéarophénone sont obtenues couramment par la méthode classique de Friedel-Crafts en condensant le benzène avec des chlorures d'acides, en présence de chlorure d'aluminium. Cette réaction qui a été beaucoup étudiée comporte comme intermédiaire un complexe entre le chlorure d'acide et le chlorure d'aluminium qui mène à un autre complexe entre ce dernier et la cétone formée. [1]

On connait plusieurs variantes de cette méthode. Comme agents d'acylation peuvent servir, en outre des chlorures d'acides, des anhydrides d'acides, des amides, des nitriles et même des acides carboxyliques libres. On a utilisé aussi d'autres catalyseurs, tels que le chlorure de zinc, le fluorure de bore et l'acide polyphosphorique. [2]

La condensation directe d'acides saturés avec le benzène, en présence de chlorure d'aluminium a été étudiée par plusieurs auteurs antérieurs. Groggins, Nagel et Stirton, [3] en travaillant avec du toluène et de l'acide acétique à reflux, ont obtenu la méthyl-4 acétophénone avec un bon rendement. Pour l'obtention industrielle de l'acétophénone, par la même voie, les mêmes auteurs ajoutent de petites quantités de $SOCl_2$ ou PCl_3. E. Salmi [4] prépare pareillement l'acétophénone à partir de l'acide acétique et du benzène. R. J. Speer et J. K. Jeanes [5] mentionnent un travail non publié par ailleurs, concernant l'obtention de l'acétophénone contenant du carbone ^{14}C, à partir directement de l'acide acétique et du benzène, en présence de chlorure d'aluminium. Newton et Groggins [6] obtiennent un mélange de dichloro-4,4′ benzophénone et de dichloro-2,4′ benzophénone en condensant l'acide chloro-4 benzoïque et le chlorobenzène, en présence de chlorure d'aluminium, à reflux. En appliquant la même méthode, ils obtiennent un mélange de méthyl-4 chlorobenzophénone et de chloro-2 méthyl-4 benzophénone à partir de l'acide toluique et du chlorobenzène. D'un autre côté on a essayé la synthèse des cétones à partir d'acides et de composés aromatiques avec des catalyseurs tels que $ZnCl_2$, BF_3, HF et l'acide polyphosphorique. [2] Cependant les conditions optima pour la formation de cétones à partir d'acides et d'hydrocarbures aromatiques n'ont jamais été précisées explicitement.

---

[1] G. Perrier, *Bull. Soc. Chim. France*, **31**, 859 (1903) ; J. Böeseken, *Rec. Trav. Chim.*, **19**, 19 (1900).

[2] G. A. Olah, « Friedel-Crafts and related reactions », vol. I, Interscience Publishers, New York, 1963, p. 108–109.

[3] P. H. Groggins, R. H. Nagel et A. Y. Stirton, *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 1317 (1934).

[4] E. Salmi, *Sumen Kemistilehti*, **19** B, 132 (1946) ; *Chem. Abstr.*, **41**, 548 (1947).

[5] R. J. Speer et J. K. Jeanes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2443 (1952).

Le présent travail a été inspiré du fait qu'une étude effectuée dans ce laboratoire [7] avait montré que l'addition du benzène sur la double liaison de certains acides non saturés donne naissance souvent, en dehors des acides aryl-aliphatiques anticipés, à des cétones en proportion considérable.

Les résultats obtenus par condensation d'acides appartenant à différentes classes et le benzène figurent dans le tableau 1. La quantité et la pureté du catalyseur ont été variées systématiquement.

Il convient de signaler dès le début que des rendements optima allant de 75—94% sont obtenus seulement quand le rapport acide/chlorure d'aluminium est minimum 1/3. Avec 1/2 ou 1/2,5 moles de catalyseur pour un mole d'acide, le rendement en cétone décroît. Si, au contraire, le rapport acide/catalyseur dépasse 3, une amélioration du rendement n'a pas été observée. Il est probable que la nécessité d'employer une très forte proportion de catalyseur n'ayant pas toujours été reconnue, les avantages de cette forme simple de la réaction de Friedel-Crafts n'ont pas été appréciés à leur juste valeur jusqu'à présent.

En ce qui concerne la pureté du catalyseur, nous avons comparé l'activité d'un échantillon de chlorure d'aluminium fraîchement sublimé trois fois avec un échantillon commercial de bonne qualité exposé pendant quelques minutes à l'air. Les rendements ont été sensiblement les mêmes (exp. 7, 9).

Ainsi qu'il fallait s'y attendre l'acide formique ne peut être condensé directement sur le benzène (exp. 1). Dans la classe des acides gras la ramification de la chaîne en position α mène à une diminution du rendement (exp. 10, 12) (avec l'acide isobutyrique le rendement est de 70%).

La réaction de l'acide pivalique et du benzène (exp. 12) ne donne pas de cétone. On obtient seulement un mélange de produits insaponifiables, ce qui n'est pas surprenant étant donné l'observation de Rothstein et Saboor [8] qui ont montré que, dans les conditions de la réaction Friedel-Crafts, les chlorures d'acides tertiaires éliminent de l'oxyde de

[6] H. P. Newton et P. H. Groggins, *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 1397 (1935).

[7] A. M. Glatz, A. C. Răzuş et C. D. Nenitzesco, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 555 (1966).

[8] E. Rothstein et M. A. Saboor, *J. Chem. Soc.*, **1943**, 425.

carbone et mènent à des mélanges d'hydrocarbures. L'acide cyclohexane-carboxylique (exp. 13) ne donne qu'un faible rendement (27%) en cétone.

Par la condensation de l'acide benzoïque et du benzène (exp. 16), dans les mêmes conditions, on obtient 46,6% de benzophénone, rapportée à l'acide ayant réagi, mais on récupère 85% de l'acide introduit dans la réaction.

À partir de l'acide phényl-acétique (exp. 14) on obtient 88% de phényl-acétophénone. Les acides aryl-aliphatiques à chaîne plus longue que deux atomes de carbone donnent sous l'action du chlorure d'aluminium des cétones cycliques, ainsi que nous le montrerons dans la note suivante.[7]

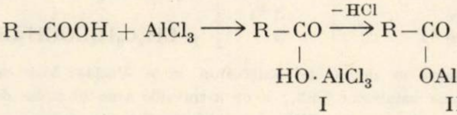
L'acide monochloro-acétique (exp. 15), dans nos conditions de travail, ne donne pas de cétone, mais l'acide initial n'a pu être récupéré non plus. On obtient dans ce cas seulement des produits de résinification.

La condensation de l'acide butyrique avec du toluène (exp. 18), en présence de chlorure d'aluminium, à reflux, mène à la *p*-méthyl-phényl-propyl-cétone avec un rendement de 63%.

L'essai de condenser l'acide butyrique avec du benzène, en présence de tétrachlorure d'étain (exp. 17) a échoué. On a récupéré 56% de l'acide introduit dans la réaction, sans pouvoir identifier dans le produit insaponifiable, aucune cétone.

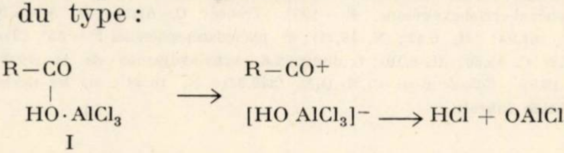
En examinant le tableau 1 on voit que, dans nos conditions de travail, il ne se produit de conversion totale que dans quelques cas (exp. 2, 4, 11, 18). Nous croyons que cette méthode peut présenter dans le cas des acides aliphatiques certains avantages pratiques par rapport aux méthodes courantes basées sur l'emploi des chlorures ou des anhydrides d'acides.

En ce qui concerne le mécanisme de la réaction il est évident que l'excès de chlorure d'aluminium est nécessaire pour diminuer autant que possible l'activité de l'eau résultant de la réaction. Il est difficile de décider si l'intermédiaire réactif, qui résulte de la fixation de l'acide sur le chlorure d'aluminium, possède la structure I ou II.



$$\mathrm{R-COOH} + \mathrm{AlCl_3} \longrightarrow \underset{\substack{|\\ \mathrm{HO\cdot AlCl_3}\\ \mathrm{I}}}{\mathrm{R-CO}} \xrightarrow{-\mathrm{HCl}} \underset{\substack{|\\ \mathrm{OAlCl_2}\\ \mathrm{II}}}{\mathrm{R-CO}}$$

Nous inclinons pour la première de ces alternatives. En ce cas, une ionisation du type :



$$\underset{\substack{|\\ \mathrm{HO\cdot AlCl_3}\\ \mathrm{I}}}{\mathrm{R-CO}} \longrightarrow \underset{[\mathrm{HO\ AlCl_3}]^-}{\mathrm{R-CO^+}} \longrightarrow \mathrm{HCl} + \mathrm{OAlCl_2}$$

pourrait être la voie suivie par la réaction.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les analyses élémentaires ont été effectuées par Mlle E. Sliam et Mme V. Săndulescu-Daniel.

Mode opératoire

A une suspension benzénique (10 moles) de chlorure d'aluminium (quantités variables) on ajoute goutte à goutte sous agitation, à la température ambiante, une solution benzénique (10 moles) d'acide (1 mole). On chauffe à reflux pendant 16 heures. On décompose par eau et glace. On lave avec une solution de NaOH 10 %. De la solution alcaline on récupère l'acide. La solution benzénique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium. Après la distillation du solvent, on distille la cétone sous vide.

Tableau 1

Condensation d'acides saturés avec du benzène a) en présence de chlorure d'aluminium

N°	Acide	Rapport molaire catalyseur/acide	Cétone	Rendements %	Acide récupéré %
1	Acide formique	3	— e)	—	—
2	Acide acétique	3	$C_6H_5COCH_3$ f)	84,0	0
3	Acide propionique	3	$C_6H_5COCH_2CH_3$ f)	75,1 m)	10
4	Acide propionique	5	$C_6H_5COCH_2CH_3$ f)	72,0	0
5	Acide butyrique	2	$C_6H_5COCH_2CH_2CH_3$ f)	52,0 m)	36
6	Acide butyrique	2,5	$C_6H_5COCH_2CH_2CH_3$ f)	60,0 m)	14
7	Acide butyrique	3	$C_6H_5COCH_2CH_2CH_3$ f)	94,4 m)	28
8	Acide butyrique	2 b)	$C_6H_5COCH_2CH_2CH_3$ f)	77,2 m)	12
9	Acide butyrique	3 b)	$C_6H_5COCH_2CH_2CH_3$ f)	92,8 m)	30
10	Acide isobutyrique	3	$C_6H_5COCH(CH_3)_2$ g)	70,0 m)	19
11	Acide palmitique	3	$C_6H_5CO(CH_2)_{14}CH_3$ h)	78,0)	0
12	Acide pivalique	3	— i)	—	20
13	Acide cyclohexane-carboxylique	3	$C_6H_5COC_6H_{11}$ j)	27,0 m)	8
14	Acide phényl-acétique	3	$C_6H_5COCH_2C_6H_5$ k)	88,0 m)	37
15	Acide monochloro-acétique	3	—	—	—
16	Acide benzoïque	3	$C_6H_5COC_6H_5$ f)	46,6 m)	85
17	Acide butyrique	3 c)	—	—	56
18	Acide butyrique d)	3	p-$CH_3C_6H_4COCH_2CH_2CH_3$ l)	63	0

a) On a utilisé le rapport 20 moles de benzène/un mole d'acide ; *b)* le chlorure d'aluminium a été sublimé trois fois ; *c)* on a utilisé comme catalyseur $SnCl_4$; *d)* on a travaillé avec 20 moles de toluène au lieu de benzène ; *e)* résinification ; *f)* identifié sous forme de dinitro-2,4 phénylhydrazone, épreuve du mélange avec un échantillon authentique sans dépression ; *g)* dinitro-2,4-phénylhydrazone F = 163° [9] ; *h)* palmitophénone F = 98°. (*Trouvé*: C, 83,19 ; H, 11,46. *Calculé* pour $C_{22}H_{36}O$ (316,53) : C, 83,49 ; H, 11,46) ; *i)* mélange de produits non identifiés ; *j)* dinitro-2,4 phénylhydrazone de la phényl-cyclohexylcétone, F = 195°. (*Trouvé* : C, 61,71 ; H, 5,74 ; N, 15,42. *Calculé* pour $C_{19}H_{20}O_4N_4$ (368,40) : C, 61,94 ; H, 5,47 ; N, 15,21) ; *k)* phénylacétophénone F = 55°. (*Trouvé* : C, 85,47 ; H, 6,27. *Calculé* pour $C_{14}H_{12}O$ (196,2) : C, 85,66 ; H, 6,10) ; *l)* dinitro-2,4 phénylhydrazone de la *p*-méthyl-phényl-propylcétone F = 188°. (*Trouvé* : N, 16,53. *Calculé* pour $C_{17}H_{18}O_4N_4$ (342,37) : N, 16,38) ; *m)* les rendements en cétones sont calculés par rapport à l'acide converti.

---

[9] D. P. Evans, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 788.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 555—566 (1966)

CÉTONES CYCLIQUES OBTENUES PAR CONDENSATION D'ACIDES ÉTHYLÉNIQUES AVEC LE BENZÈNE

ALICE MARIE GLATZ, AL. C. RĂZUȘ et COSTIN D. NENITZESCO

Institut de Chimie Organique de l'Académie

Reçu le 5 février 1966

Au cours de la condensation de l'acide hexène-2 oïque et de ses homologues inférieurs sur le benzène, en présence de chlorure d'aluminium, des cétones bicycliques ont été obtenues en même temps que les acides aryl-aliphatiques isomères. Les cétones proviennent de la cyclisation des acides aryl-aliphatiques formés pendant le premier stade de la réaction. Le rendement en cétones augmente avec le rapport catalyseur/acide éthylénique.

En partant de l'acide hexène-2 oïque les acides phényl-5, phényl-4 et phényl-3 caproïques ont été identifiés (sous forme d'esters méthyliques) par chromatographie de gaz-liquide. Le mélange d'équilibre, à la température autour de 50°, est d'environ 50 : 25 : 25. Les cétones étudiées proviennent de ces trois acides par cyclisation sous l'influence du chlorure d'aluminium. On a prouvé que les différentes cétones qui composent le mélange ne subissent pas d'isomérisation, dans les conditions de la réaction (mêmes catalyseur, dissolvant, etc.).

On sait [1] depuis 1940 que la réaction de l'acide hexène-2 oïque et d'autres acides éthyléniques avec un excès de benzène, en présence de chlorure d'aluminium, à 40 — 45° constitue une bonne méthode de préparation de l'acide phényl-5 caproïque (I). Le rendement peut atteindre 70%.

Nous avons appliqué cette réaction pour préparer l'acide phényl-5 caproïque nécessaire pour un autre travail. Une légère modification a été introduite par rapport à la méthode précédente, [1] notamment le chauffage à reflux a été prolongé de 4 heures à 16 heures. Dans ces conditions nous avons obtenu en dehors de l'acide phényl-5 caproïque, une cétone. Disposant de méthodes d'analyse des produits beaucoup plus précises que celles accessibles à l'époque de notre premier travail, nous nous sommes proposés d'étudier les conditions les plus favorables pour l'obtention de cette cétone, ainsi que le mécanisme de la réaction. Dès le début nous avons constaté que le rendement en cétone dépend de la quantité de catalyseur utilisée. En variant le rapport molaire acide hexénoïque/chlorure d'aluminium de 1/1 à 1/2 et puis à 1/3 les rendements en acide et en cétone varient aussi. Ceux des acides décroissent de 86 à 19,3 et puis à 5,2%, tandis que ceux des cétones s'élèvent de 4 à 48,8 et puis à 79%.

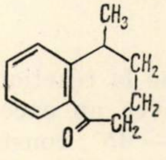
---

[1] C. D. Nenițescu, I. Gavăt et C. Cocora, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **73**, 233 (1940).

L'analyse élémentaire de la cétone obtenue correspond à la formule $C_{12}H_{14}O$. Une acylation aromatique menant à une cétone éthylénique $CH_3CH_2CH_2CH{=}CHCOC_6H_5$ est exclue car des essais de microhydrogénation catalytique ont démontré que la cétone est saturée. De même il fut aisé de prouver que la cétone obtenue diffère de la caprophénone $C_{12}H_{16}O$, bien connue.[2]

Une structure possible serait celle d'une cétone bicyclique qui pourrait provenir de la cyclisation de l'acide phényl-5 caproïque formé en premier lieu. Cette hypothèse a été confirmée par l'oxydation de la cétone au permanganate, qui donne de l'acide phtalique. La cétone possède donc une structure bicyclique contenant du benzène *ortho*-disubstitué.

Cependant cette cétone est un mélange de plusieurs substances. En effet la cyclisation du chlorure d'acide phényl-5 caproïque[3] par le chlorure d'aluminium mène à la méthyl-5 benzosubérone-1 (II) qui donne une semicarbazone au point de fusion 189—191°. La semicarbazone de notre cétone possède un point de fusion de 155°.



(II)

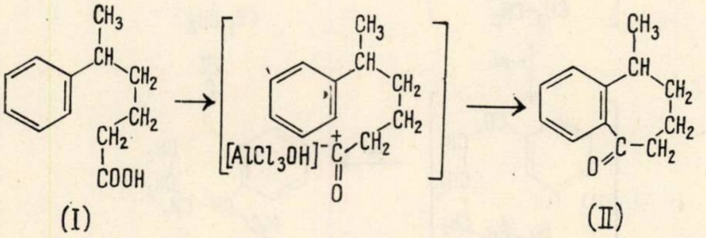
Le spectre IR de la cétone $C_{12}H_{14}O$ présente une bande à 770 cm^{-1}, caractéristique pour le benzène *ortho*-disubstitué, tandis que dans la région des vibrations du groupe carbonyle on trouve deux bandes : l'une à 1684 cm^{-1} caractéristique pour les indanones et une autre à 1716 cm^{-1} indiquant la présence d'une tétralone ou d'une benzosubérone. Nous en concluons que le produit obtenu par nous est un mélange d'au moins deux cétones isomères, correspondant aux structures indiquées.

---

[2] G. SCHRÖTER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **40**, 1603 (1907).

[3] S. JULIA et Y. BONNET, *Bull. Soc. chim. France*, **1957**, 1347.

Deux voies différentes sont possibles pour la formation de ces cétones isomères. L'une consiste en la cyclisation directe des acides aryl-aliphatiques, dont le groupe carboxyle se comporterait de la même manière qu'un chlorure d'acide dans les réactions Friedel-Crafts habituelles :



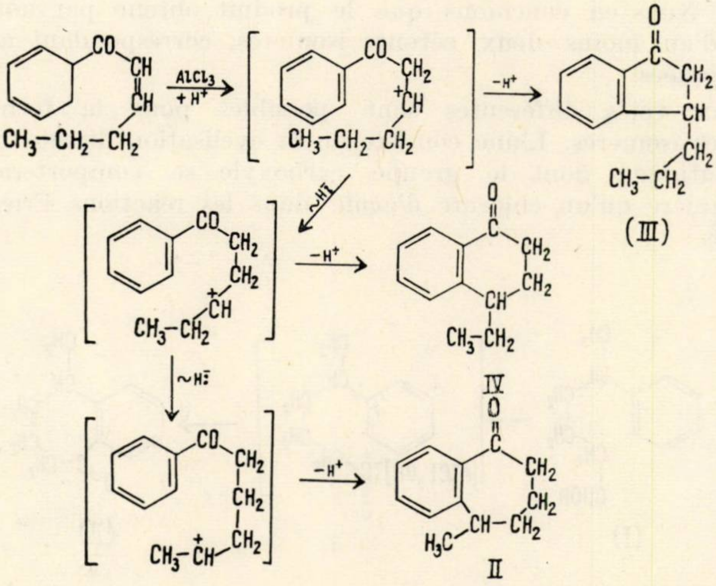
G. Baddeley [4] cite un travail où l'on décrit l'obtention de cétones cycliques par la fusion d'acides carboxyliques avec du chlorure d'aluminium. La méthyl-5 benzosubérone-1 (II), formée par cette voie, pourrait s'isomériser ultérieurement, par contraction de cycle et donner les cétones qui forment le mélange obtenu. Il en résulterait donc des alkyl-tétralones isomères (éthyl ou diméthyl-tétralone) ou des alkylindanones (propyl-, éthyl-méthyl-ou triméthyl-indanones).

On peut cependant imaginer une autre voie pour la formation des cétones isomères, qui consisterait en la formation, en premier stade, d'un mélange de plusieurs acides isomères, nommément les acides phényl-5, -4 et -3 caproïques qui subiraient ultérieurement et indépendamment une cyclisation menant à une cétone cyclique.

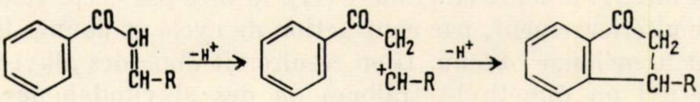
Le second mécanisme envisagé pourrait être le suivant : les cétones cycliques proviendraient d'une cétone éthylénique, qui se formerait directement de l'acide hexène-2 oïque et du benzène. Celle-ci donnerait par cyclisation la propyl-3 indanone^{-1} (III) ou des isomères de cette substance comme l'éthyl-4 tétralone-1 (IV)[5] ou la méthyl-5 benzosubérone-1 (II), formés par l'isomérisation de l'ion intermédiaire, selon un mécanisme facilement imaginable :

---

[4] G. Baddeley, *Quart. Rev.* **8**, 373 (1954).
[5] G. Lévy, *Compt. rend.* **197**, 722 (1933).



G. Baddeley, G. Holt et S. M. Makar [6] ont en effet décrit une cyclisation d'acides aroyl-acryliques qui découle d'après ce mécanisme :



Pour vérifier ces différentes hypothèses nous avons d'abord condensé certains acides éthyléniques homologues inférieurs de l'acide hexène-2 oïque notamment l'acide crotonique et l'acide pentène-2 oïque avec le benzène en présence du chlorure d'aluminium.

J. F. Eijkman[7] avait observé qu'en traitant l'acide crotonique avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium à 30—40° il se forme de l'acide phényl-3-butyrique. En chauffant à reflux en présence d'un excès de chlorure d'aluminium nous avons obtenu la méthyl-3 indanone-1 avec un rendement de 65%. Cette cétone a été identifiée à l'aide de son spectre IR, ainsi que sous forme de semicarbazone (F = 228°) par comparaison avec un échantillon authentique, obtenu par une synthèse connue.[8]

---

[6] G. Baddeley, G. Holt et S. M. Makar, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3289.

[7] J. F. Eijkman, *Chemisch Weekblad*, **5**, 655 (1908) ; *Chem. Zentr.*, **1908**, II, 1100.

[8] J. v. Braun et G. Kirschbaum, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **46**, 3041 (1913).

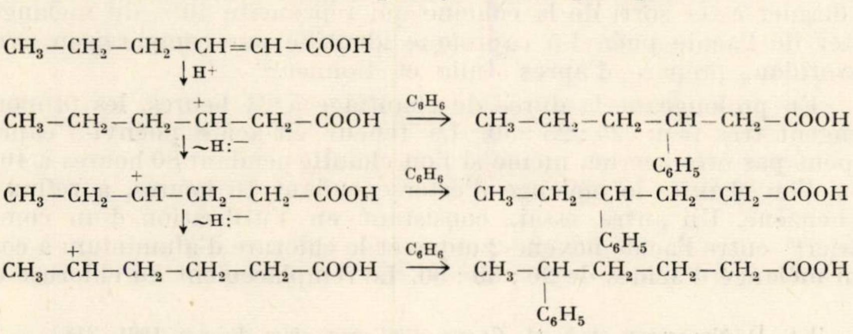
En soumettant ensuite l'acide pentène-2 oïque au même traitement, nous avons obtenu une cétone liquide ($Eb_1 = 122-25°$) qui correspond à la formule $C_{11}H_{12}O$ et forme une semicarbazone ($F = 202°$). On s'attendait à obtenir de cette réaction de la méthyl-4 tétralone-1 décrite dans la littérature. [9] Le spectre de la cétone, obtenue par nous, présente un dédoublement de bande dans la région des vibrations du groupe carbonylique, ce qui indique la présence d'un mélange de cétones isomères qui ne peuvent être qu'une méthyl-tétralone et une éthyl- ou une diméthyl-indanone.

Reprenant l'étude de la réaction de l'acide hexène-2 oïque et le benzène nous avons d'abord synthétisé la méthyl-5 benzosubérone-1 (II) d'après Julia et Bonnet [3] afin de disposer d'un échantillon authentique pouvant servir à l'identification de nos produits. Le spectre IR de cette cétone présente une bande à 770 cm^{-1}, caractéristique pour le benzène *ortho*-disubstitué, et une seule bande de cétone à 1684 cm^{-1}.

Enfin nous avons ensuite synthétisé la méthyl-5 benzosubérone-1 (II) à partir de la lactone de l'acide hydroxy-5 caproïque, préparée d'après Rosenmund et Bach.[10] Il était à prévoir que cette lactone donnerait sous l'influence des acides Lewis un ion carbonium avec la charge positive localisée dans la position 5. De cette réaction nous avons en effet obtenu seulement la méthyl-5 benzosubérone-1 (II) ainsi que l'acide phényl-5 caproïque.

La méthyl-5 benzosubérone-1 (II) pure refluxée pendant 16 heures en solution benzénique en présence de chlorure d'aluminium ne change pas de structure, le spectre IR demeurant identique à celui de la cétone initiale. Dans ces conditions il ne se produit donc pas d'isomérisation de la cétone cyclique.

Ce résultat expérimental nous porte à croire que la réaction a lieu selon le premier mécanisme considéré ci-dessus, par la fixation d'un proton sur la double liaison de l'acide α,β-éthylénique ; il se forme premièrement un ion carbonium avec la charge positive localisée à l'atome du carbone 3. Cet ion carbonium subit partiellement une migration intramoléculaire d'ions hydrure, menant à deux autres ions carbonium isomères. Chacun de ces ions carbonium est capable de réagir avec le benzène, en formant l'un des acides phénylhexanoïques possibles :



$$\begin{array}{lcl}
CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH-COOH & & \\
\downarrow H^+ & & \\
CH_3-CH_2-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_2-COOH & \xrightarrow{C_6H_6} & CH_3-CH_2-CH_2-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}H}-CH_2-COOH \\
\downarrow \sim H:^- & & \\
CH_3-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_2-CH_2-COOH & \xrightarrow{C_6H_6} & CH_3-CH_2-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}H}-CH_2-CH_2-COOH \\
\downarrow \sim H:^- & & \\
CH_3-\overset{+}{C}H-CH_2-CH_2-CH_2-COOH & \xrightarrow{C_6H_6} & CH_3-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}H}-CH_2-CH_2-CH_2-COOH
\end{array}$$

---

[9] N. ZELINSKY, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **56**, 1723 (1923).

[10] K. W. ROSENMUND et H. BACH, *Chem. Ber.*, **94**, 2407 (1961).

Chacun de ces acides peut subir ultérieurement une réaction interne du type Friedel-Crafts, menant à l'une des cétones cycliques mentionnées plus haut. Les cétones formées ne changent plus de structure dans nos conditions de travail.

Le fait que dans leur travail antérieur Nenitzesco, Gavăt et Cocora[1] n'ont isolé que l'acide phényl-5 caproïque, sans observer la formation comme produits secondaires de l'un des deux autres acides (ou des deux) s'explique par le fait que les isomères ayant le phényle fixé dans les positions 4 et 3 se forment en quantité plus réduite et sont plus solubles que l'acide phényl-5 caproïque. Les acides phényl-3 et-4 caproïques n'auraient pas pu être identifiés sans l'aide de l'analyse gaz-chromatographique. En effet, en analysant par chromatographie de gaz-liquide, l'ester méthylique de l'acide phényl-caproïque obtenu de la réaction ci-dessus, nous avons constaté la présence de trois isomères parmi lesquels, l'acide phényl-5 caproïque représente 40%. Le point d'ébullition du mélange est constant. Le procédé d'isolation du produit de la réaction utilisé en 1940 dans le travail de Nenitzesco, Gavăt et Cocora[1] consistait en la transformation de l'acide liquide en des amides solides. Seulement l'amide isomère la moins soluble qui est celle de l'acide phényl-5 caproïque avait pu être alors isolée.

Plus tard nous avons appliqué la méthode d'oxydation par acide chromique[11] qui a permis l'identification de l'acétophénone parmi les produits d'oxydation. Celle-ci a confirmé les observations de Nenitzesco, Gavăt et Cocora. [1] Cependant ces méthodes étaient imparfaites, par le fait qu'elles ne permettaient pas de déceler les isomères phényl-3 et-4 caproïques.

En réalité on obtient pendant les réactions consécutives formulées ci-dessus les trois acides isomères possibles, en proportion de 30 : 30 : 40. Le premier ester sorti de la colonne qui représente 30% du mélange est l'ester de l'acide phényl-3 caproïque comparé à un échantillon authentique préparé par une autre voie. Ainsi on a condensé de la butyrophénone (préparée d'après Glatz et Răzuş[12]) avec du bromo-acétate d'éthyle; après déshydratation, hydrogénation catalytique et saponification on obtient l'acide phényl-3 caproïque qu'on transforme en ester méthylique. Le dernier ester sorti de la colonne qui représente 40% du mélange, est l'ester de l'acide phényl-5 caproïque identifié par comparaison avec un échantillon, préparé d'après Julia et Bonnet. [3]

En prolongeant la durée de chauffage à 24 heures, les proportions changent très peu: 25 : 25 : 50. La teneur en acide phényl-5 caproïque ne peut pas être accrue, même si l'on chauffe pendant 80 heures à 40—45° ou si l'on chauffe le mélange d'esters pendant 16 heures, à reflux dans du benzène. Un autre essai, consistant en l'utilisation d'un complexe Perrier[13] entre l'acide hexène-2 oïque et le chlorure d'aluminium a conduit à un mélange d'acides de 20 : 30 : 50. Le remplacement du chlorure d'aluminium par le fluorure de bore n'a donné aucun résultat, dans nos conditions de travail. On peut donc admettre que les proportions indiquées représentent celles d'un équilibre à la température d'approximativement 50°.

---

[11] C. D. Nenițescu et A. M. Glatz, *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 218.

[12] A. M. Glatz et A. C. Răzuş, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 551 (1966).

[13] G. Perrier, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **35**, 815 (1900).

Le mélange d'acides phényl-caproïques obtenu dans les conditions de Nenitzesco, Gavăt et Cocora,[1] a été oxydé à l'acide chromique et les cétones obtenues ont été analysées par chromatographie de gaz-liquide. Trois cétones ont été identifiées : l'acéto-, la propio- et la butyrophénone, qui résultent respectivement des acides phényl-5, -4 et -3 caproïques.

On peut conclure que la condensation des acides α,β-éthyléniques avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium découle, ainsi qu'on l'a déjà montré,[1, 11] par migration intramoléculaire d'ions hydrure dans un ion carbonium intermédiaire. Le groupe phényle ne se fixe pas en un seul point de la chaîne aliphatique mais, en proportions différentes, dans les positions 3, 4 et 5 par rapport au groupe carboxyle. On obtient ainsi des mélanges d'équilibre des acides aryl-aliphatiques respectifs. Il est impossible de conduire la réaction de telle manière qu'on puisse obtenir un seul de ces isomères. Quelques-uns des résultats de ces essais sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1

Condensation de l'acide hexène-2 oïque avec du benzène en présence de chlorure d'aluminium

Exp.	Substances 0,10 moles	AlCl$_3$ moles	Temp. °C	Temps heures	Phényl-caproate de méthyle					
					Analyse *calculé* % C, 75,65 ; H, 8,79 *Trouvé* :		Composants			Rendement total %
							I	II	III	
1	Acide hexène-2 oïque	0,15	40–45	4	75,37	8,68	30	30	40	78
2	Idem	0,2	40–45	24	75,84	8,82	25	25	50	80
3	Phényl-caproate de méthyle	0,2	80	36	—	—	25	25	50	—
4	Idem	0,2 + 0,05 H_2O	80	24	—	—	26	30	44	—
5	Idem	0,2 + 0,05 H_2O	80	80	—	—	28	29	43	—
6	Acide hexène-2 oïque (complexe Perrier)	0,3	40–45	4	75,86	8,90	20	30	50	37,5
7	Lactone de l'acide hydroxy-5 caproïque	0,115	40–45	4	Acide phényl-5 caproïque	—	—	—	100	75,7

I = Phényl-3 caproate de méthyle; II = phényl-4 caproate de méthyle; III = phényl-5 caproate de méthyle

La présence des trois acides mentionnés ci-dessus explique tout naturellement l'existence de plusieurs cétones différentes dans le produit de la réaction de l'acide hexène-2 oïque et le benzène, en présence d'un excès de chlorure d'aluminium. Il n'a pas semblé nécessaire d'entreprendre la séparation, certainement laborieuse, de ces cétones, dont la structure est d'ailleurs facilement prévisible.

Il convient de signaler encore qu'en traitant l'acide phényl-caproïque brut obtenu d'après Nenitzesco, Gavăt et Cocora, [1] avec du benzène en excès et du chlorure d'aluminium (à reflux, 16 heures) on obtient un mélange de cétones identique à celui obtenu à partir de l'acide hexénoïque et une autre fraction, au point d'ébullition plus élevé, de laquelle une cétone $C_{18}H_{20}O$ a pu être isolée. Cette formule correspond à une phénylcaprophénone, provenant probablement de la condensation de l'acide phényl-caproïque avec du benzène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les points de fusion ne sont pas corrigés. Les analyses élémentaires ont été effectuées par Mlle E. Sliam et Mme V. Daniel. Les spectres infra-rouges ont été déterminés par M. Elian sur les cétones à l'état liquide. Pour la région des bandes de vibrations de valence C=O (1650–1750 cm^{-1}) les spectres des composés ont été effectués en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone. Les analyses gaz-chromatographiques ont été effectuées par Mme M. Renţea, à l'aide d'une colonne 25% apiézon sur célite ; 1 = 2 m, ∅ 2 mm gaz porteur : l'hydrogène ; t = 180°, D = 120 cm^3/min.

Condensation d'acide hexène-2 oïque avec le benzène

Mode opératoire général

À une suspension de chlorure d'aluminium sublimée dans 90 cm^3 (1 mole) de benzène on ajoute, goutte à goutte, sous agitation, une solution de 11,4 g (0,1 moles) d'acide hexène-2 oïque, dissoute dans 90 cm^3 (1 mole) de benzène. On chauffe pendant 16 heures, à reflux, sous agitation. On décompose par eau, glace et acide chlorhidrique. La solution benzénique est extraite aux alcalis. La couche benzénique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium ; on chasse le benzène et on distille sous vide le mélange de cétones. La solution alcalique, acidulée est extraite à l'éther, séchée sur sulfate de magnésium. On distille l'éther au bain-marie et après, le résidu acide sous vide. On a effectué la réaction en suivant trois modes : *a*, *b*, *c* ; par rapport à la quantité du catalyseur utilisé on obtient divers rendements :

a. 13,3 g (0.1 moles) de chlorure d'aluminium donnent 16,5 g d'acide phényl-caproïque ; liquide, Eb_1 = 150° ; Rend = 86% et 0,7 g cétone, Eb_1 = 130° ; Rend = 4%.

b. 26,6 g (0,2 moles) de chlorure d'aluminium donnent 8,3 g de cétone ; liquide, Eb_1 = 130° ; Rend. = 48,5%.

(*Trouvé* : C, 82,38 ; H, 8,21. *Calculé* pour $C_{12}H_{14}O$ (174,2) : C, 82,72 ; H, 8,29).

Spectre IR bandes fortes à 770 (benzène *ortho*-disubstitué), à 1684 (C=O dans benzosubérone ou tétralone) et à 1715 (C=O dans indanone).

Semicarbazone, F = 155° (alcool). (*Trouvé* : C, 67,31 ; H, 7,56 ; N, 17,97. *Calculé* pour $C_{13}H_{17}ON_3$ (231,3) : C, 67,50 ; H, 7,41 ; N, 18,17).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone, F = 165° (acide acétique).

Acide phényl-caproïque, 3,7 g, Eb_1 = 150° ; Rend = 19,3%.

Ester méthylique, Eb_1 = 142°. (*Trouvé* : C, 75, 63 ; H, 8,96. *Calculé* pour $C_{13}H_{18}O_2$ (206,3) : C, 75,19 ; H, 8,79).

c. En utilisant 40 g (0,3 moles) de chlorure d'aluminium on obtient 13,5 g de cétone, Eb_1 = 130° ; Rend = 79%. (*Trouvé* : C, 82,76 ; H, 8,27. *Calculé* pour $C_{12}H_{14}O$ (174,2) : C, 82,72 ; H, 8,29).

Le spectre IR est identique au précédent.

Acide phényl-caproïque 1,0 g, $Eb_1 = 150°$; Rend = 5,2 %.

Oxydation de la cétone

À 2 g de cétone ($C_{12}H_{14}O$) et 120 cm³ d'eau, sont additionnés par portions, sous agitation, à reflux, 20 g permanganate de potassium. On chauffe jusqu'à la complète disparition de la couleur. On filtre ; la solution alcalique est extraite à l'éther, la solution aqueuse est acidulée et extraite à l'éther. On chasse l'éther et on obtient 1,5 g de liquide, dont il résulte par sublimation des cristaux incolores F = 128°. L'épreuve du mélange avec de l'anhydride phtalique ne donne pas de dépression.

Propyl-3 indanone-1 (III)

Nous avons condensé de la butyrophénone (préparée à partir de l'acide butyrique et du benzène, en présence du chlorure d'aluminium,[12]) avec du bromo-acétate d'éthyle.[14] La déshydration nous a conduit à l'ester de l'acide phényl-3 hexénoïque-2, $Eb_2 = 125°$. (*Trouvé* : C, 77,06 ; H, 8,44. *Calculé* pour $C_{14}H_{18}O_2$ (218,3) : C, 77,03 ; H, 8,31).

Cet ester a été hydrogéné en présence de Pd/C 5 %. Après saponification au potasse alcoolique il en résulte l'acide phényl-3 caproïque, $Eb_1 = 150°$. (*Trouvé* : C, 75,25 ; H,8,60. *Calculé* pour $C_{12}H_{16}O_2$ (192,3) : C, 74,99 ; H, 8,39).

On a préparé le chlorure d'acide phényl-3 caproïque avec du $SOCl_2$; $Eb_1 = 120°$.

Nous avons cyclisé 5 g de ce chlorure dissous dans 15 cm³ de CS_2 en l'ajoutant, par petites portions à une suspension de 3,8 g chlorure d'aluminium dans 15 cm³ de CS_2 sous agitation, à la température ambiante, puis en agitant pendant une heure. On décompose par eau et glace. On chasse le CS_2, sous vide et on ajoute de l'éther. On traite dans les conditions habituelles et on distille sous vide. On obtient 1,5 g de propyl-3 indanone-1, $Eb_1 = 130°$.

Spectre IR bandes fortes à 765 (benzène *ortho*-disubstitué) et à 1716 (C=O dans indanone).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone, F = 208° (acide acétique). (*Trouvé* : C, 61,00 ; H, 5,12 ; N, 15,82. *Calculé* pour $C_{18}H_{18}O_4N_4$ (354,4) : C, 60,98 ; H, 5,22 ; N, 16,02).

Méthyl-3 indanone-1

On travaille dans les mêmes conditions que pour la condensation de l'acide hexène-2 oïque avec du benzène (mode *c*), en partant de l'acide crotonique (0,1 moles) et on obtient 9,5 g de méthyl-3 indanone-1, $Eb_{11} = 118-119°$; Rend. = 65 %.

Spectre IR, bandes fortes à 765 (benzène *ortho*-disubstitué) et à 1714 (C=O dans indanone).

Semicarbazone, F = 228° (alcool). (*Trouvé* : C, 65,21 ; H, 6,41 ; N, 20,67. *Calculé* pour $C_{11}H_{13}N_3O$ (203,3) : C, 64,99 ; H, 6,45 ; N, 20,67).

Cétones à partir de l'acide pentène-2 oïque

En procédant selon le mode opératoire ci-dessus, à partir de 10,2 g d'acide pentène-2 oïque (préparé d'après la méthode de Knövenagel[15] modifiée) et en utilisant 20 g de chlorure d'aluminium, on a obtenu 12,5 g d'acide phényl-valérianique ; $Eb_1 = 145°$; Rend = 70 % et 1,5 g de cétone, $Eb_1 = 122°$; Rend. = 9,4 %.

---

[14] S. Natelson et S. Gottfried, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 970 (1939).

[15] R. D. Haworth et W. H. Perkin jr., *J. Chem. Soc.*, **127**, 1714 (1925).

L'acide phényl-valérianique (*Trouvé* : C, 74,01 ; H, 8,03. *Calculé* pour $C_{11}H_{14}O_2$ (178,2) : C, 74,14 ; H, 7,92).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone de la cétone, F = 207° (acide acétique). (*Trouvé* : C, 59,85 ; H, 5,14 ; N, 16,74. *Calculé* pour $C_{17}H_{16}O_4N_4$ (340,4) : C, 59,98 ; H, 4,74 ; N, 16,46).

On a obtenu la même cétone (5,3 g) en partant de 9,3 g de chlorure d'acide phényl-valérianique (préparé comme ci-dessus), ($Eb_1 = 115°$), et en travaillant dans les mêmes conditions que pour le chlorure d'acide phényl-caproïque. Liquide $Eb_1 = 122-125°$. *Trouvé* : C, 82,53 ; H, 7,66. *Calculé* pour $C_{11}H_{12}O$ (160,2) : C, 82,47 ; H, 7,55).

Spectre IR bandes fortes à 770 (benzène *ortho*-disubstitué), à 1686 (C=O dans tétralone) et à 1716 (C=O dans indanone).

Semicarbazone, F = 202° (alcool).

Méthyl-5 benzosubérone-1 (*II*)

Cette cétone a été obtenue par deux voies :

1) À partir de l'acide phényl-5 caproïque, préparé selon la méthode de Julia et Bonnet. [3]

Acide phényl-5 hexadiénoïque, F = 141°. (*Trouvé* : C, 76,63 ; H, 6,48. *Calculé* pour $C_{12}H_{12}O$ (188,2) : C, 76,58 ; H, 6,42).

Après hydrogénation et estérification par alcool méthylique on a obtenu l'ester phényl-5 caproïque, $Eb_1 = 142°$. (*Trouvé* : C, 75,46 ; H, 8,87. *Calculé* pour $C_{13}H_{18}O_2$ (206,3) : C, 75,69 ; H, 8,79).

La cyclisation du chlorure d'acide, selon le mode opératoire habituel, donne de la méthyl-5 benzosubérone-1, $Eb_1 = 130°$. (*Trouvé* : C, 82,67 ; H, 8,19. *Calculé* pour $C_{12}H_{14}O$ (174,2) : C, 82,72 ; H, 8,29).

Spectre IR, bandes fortes à 770 (benzène *ortho*-disubstitué) et à 1684 (C = O dans benzosubérones).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone, F = 161° (acide acétique). (*Trouvé* : C, 61,11 ; H, 5,29 ; N, 16,06 ; *Calculé* pour $C_{18}H_{18}O_4N_4$ (354,4) : C, 61,01 ; H, 5,12 ; N, 15,81).

2) À partir de la lactone de l'acide hydroxy-5 caproïque.

On a préparé la lactone de l'acide hydroxy-5 caproïque d'après la méthode de Rosenmund et Bach, [10] par hydrogénation de la résorcine en milieu alcalin,en présence de Ni Raney, suivie d'un scindement acide. Liquide, $Eb_{11} = 110-111°$. (*Trouvé* : C, 63,07 ; H, 8,96. *Calculé* pour $C_6H_{10}O_2$ (114,2) : C, 63,16 ; H, 8,84).

Cette lactone a été traitée avec du benzène, en présence de chlorure d'aluminium, dans les conditions décrites ci-dessus (mode b). On a obtenu la cétone (II), $Eb_1 = 130°$; Rend = = 57,5 % et l'acide phényl-5 caproïque, $Eb_1 = 150°$; Rend 12 %. (*Trouvé* : C, 82,66 ; H, 8,32. *Calculé* pour la cétone $C_{12}H_{14}O$ (174,2) : C, 82,72 ; H, 8,29). Le spectre IR identique à celui de la méthyl-5 benzosubérone-1 obtenue d'après la méthode de Julia et Bonnet. [3]

Dinitro-2,4 phénylhydrazone, F = 161° (acide acétique) ; épreuve du mélange avec la dinitro-2,4 phénylhydrazone de la précédente, sans dépression.

Semicarbazone, F = 191° (alcool). (*Trouvé* : C, 67,66 ; H, 7,76 ; N, 18,29. *Calculé* pour $C_{13}H_{17}ON_3$ (231,3) : C, 67,51 ; H, 7,41 ; N, 18,17).

Essais d'isomérisation de la méthyl-5 benzosubérone-1 (*II*)

1,8 g de Cétone (II) traitée avec 2,7 g de chlorure d'aluminium dans 50 cm^3 de benzène anhydre, à reflux, 16 heures, ne subit aucune modification. $Eb_1 = 130°$. (*Trouvé* : C, 82,91 ;

H, 8,19. *Calculé* pour $C_{12}H_{14}O$ (174,2) : C, 82,72 ; H, 8,29). Spectre IR identique à celui de la cétone (II).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone, F = 161° (acide acétique) ; épreuve du mélange avec la dinitro-2,4 phénylhydrazone de la cétone (II), sans dépression.

Cyclisation du chlorure d'acide phényl-caproïque

(obtenu à partir de l'acide hexène-2 oïque)

On a opéré comme pour la cyclisation du chlorure d'acide phényl-3 caproïque. On a obtenu de la cétone, $Eb_1 = 130°$; Rend = 71,8 %.

Semicarbazone, F = 155° (alcool). (*Trouvé* : N, 18,36. *Calculé* pour $C_{13}H_{17}ON_3$ (231,3) : N, 18,17).

Acides phényl-caproïques

Le mode général opératoire est celui de Nenitzesco, Gavăt et Cocora[1] qui utilisent une suspension de chlorure d'aluminium (quantités variables) dans 1 mole de benzène anhydre, à laquelle on ajoute 0,1 moles d'acide hexène-2 oïque dissous dans 1 mole de benzène anhydre.

1. À partir de 0,15 moles de chlorure d'aluminium à 40—45°, pendant 4 heures, nous avons obtenu 15 g de liquide $Eb_1 = 150°$; Rend. = 78 %.

Après estérification par alcool méthylique, nous avons obtenu un liquide ; $Eb_1 = 142°$. (*Trouvé* : C, 75,37 ; H, 8,68. *Calculé* pour $C_{13}H_{18}O_2$ (206,3) : C, 75,69 ; H, 8,79). La chromatographie de gaz-liquide indique trois composants, en proportions de : 30 : 30 : 40.

2. Par le même procédé, en utilisant 0,2 moles de chlorure d'aluminium, et en chauffant pendant 24 heures, à 40—45° nous avons obtenu un liquide, $Eb_1 = 150°$; Rend = 80 %. Après l'estérification par alcool méthylique ; $Eb_1 = 142°$. (*Trouvé* : C, 75,84 ; H,8,82. *Calculé* pour $C_{13}H_{18}O_2$ (206,3) : C, 75,69 ; H, 8,79). La chromatographie de gaz-liquide indique trois composants, en proportions de : 25 : 25 : 50.

3. L'ester ci-dessus (0,1 moles), chauffé pendant 36 heures à reflux, avec 0,2 moles de chlorure d'aluminium, dans 10 moles de benzène anhydre, ne présente aucun changement quant aux proportions des isomères.

4. En partant d'un mélange d'esters (0,1 moles) 30 : 30 : 40, dans 10 moles de benzène avec 0,2 moles de chlorure d'aluminium et 0,05 moles d'eau, en chauffant à reflux, pendant 24 heures, les proportions des esters deviennent 26 : 30 : 44.

5. En chauffant pendant 80 heures les mêmes quantités de substances que dans l'expérience précédente, et en suivant le même mode opératoire on obtient des proportions qui sont pratiquement les mêmes (28 : 29 : 43).

6. Pour effectuer un complexe Perrier [13] on met 0,1 moles d'acide hexénoïque-2 dissous dans 50 cm³ de CS_2 et 0,3 moles de chlorure d'aluminium. On maintient ce mélange, sous agitation, à la température ambiante, pendant 12 heures. On sépare la couche de CS_2 du complexe et on ajoute 2 moles de benzène. On chauffe à 40—45°, pendant 4 heures. En procédant comme d'habitude on a récupéré 2,5 g d'acide hexénoïque-2 et on a obtenu un mélange d'acides phényl-caproïques, Rend. = 37,5 %.

Esters méthyliques, $Eb_1 = 142°$. (*Trouvé* : C, 75,86 ; H, 8,90. *Calculé* pour $C_{13}H_{18}O_2$ (206,3) : C, 75,69 ; H, 8,79). La chromatographie de gaz-liquide indique 3 composants, en proportions de : 20 : 30 : 50.

7. À partir de 0,1 moles de la lactone de l'acide hydroxy-5 caproïque (préparée d'après Rosenmund et Bach,[10] condensée, d'après le mode opératoire décrit ci-dessus, avec du benzène, en présence de 0,115 moles de chlorure d'aluminium, on obtient de l'acide phényl-5 caproïque : Rend. = 75,7%. (*Trouvé* : C, 74,94 ; H, 8,59. *Calculé* pour $C_{12}H_{16}O_2$ (192,3) : C, 74,95 ; H, 8,39). La chromatographie de gaz-liquide de l'ester méthylique indique un seul composant, identifié sur les chromatogrammes des mélanges comme le dernier sorti de la colonne, de même que l'ester obtenu d'après Julia et Bonnet.[3]

Cyclisation de l'acide phényl-caproïque

À une suspension de 13,3 g de chlorure d'aluminium dans 90 cm^3 de benzène anhydre, on ajoute, peu à peu, une solution de 9,6 g (0,05 moles) d'acide phényl-caproïque (préparé selon Nenitzesco, Gavăt et Cocora 1)) dans 90 cm^3 de benzène anhydre. On chauffe pendant 16 heures, à reflux. On décompose par acide chlorhydrique et glace. La couche benzénique est lavée par une solution de 10% de NaOH et par eau, on sèche sur sulfate de magnésium. On chasse le benzène et par distillation fractionnée, sous vide, on obtient 2,7 g de liquide, Eb_1 = 130° et 0,8 g de liquide Eb_1 = 185°.

De la solution alcalique on récupère 6,3 g d'acide phényl-caproïque.

De la fraction ayant Eb_1 = 130° on a obtenu une *dinitro-2,4 phénylhydrazone*, F = 165° (alcool) identique à celle obtenue du mélange de cétones cycliques.

La fraction ayant Eb_1 = 185° (phényl-caprophénone) donne une *dinitro-2,4 phénylhydrazone*, F = 175° (alcool). (*Trouvé* : C, 66,27 ; H, 5,77 ; N, 12,93. *Calculé* pour $C_{24}H_{21}O_4N_4$. (432,5) : C, 66,65 ; H, 5,59 ; N, 12,96).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 567–572 (1966)

DÉTERMINATION DU CARACTÈRE HYDROPHILE-LYPOPHILE DES SYSTÈMES COLLOÏDAUX EN PRÉSENCE DES SUBSTANCES TENSIO-ACTIVES CATIONIQUES. I

E. ANGELESCU et EM. BĂRBULESCU

Institut de Chimie Organique de l'Académie, Section des colloïdes organiques

Reçu le 21 octobre 1965

On a étudié la variation du caractère hydro/lypo/phile des systèmes benzène — acétone et toluène — acétone en présence des agents tensio-actifs cationiques. L'appréciation du caractère hydro/lypo/phile des systèmes a été faite d'après la méthode des indices d'eau.

Grâce à leur structure amphipatique, les molécules des substances tensio-actives s'adsorbent, lorsqu'elles sont introduites dans un système liquide, à l'interférence liquide-liquide, formant des pellicules interfaciales.

Ajoutées au système, ces substances peuvent également en modifier profondément le caractère et le rapport des phases en équilibre.

Dans les deux cas, le rôle important est joué tant par la nature des phases que par la structure chimique de la substance tensio-active, l'équilibre entre les affinités hydrophiles et lypophiles des molécules de cette dernière.

De tels phénomènes interviennent dans la formation et la stabilité des émulsions.

C'est Griffin[1] qui, pour la première fois, a établi, à partir de bases empiriques, par l'étude d'un grand nombre d'émulgateurs non ionogènes, les uns solubles, les autres insolubles dans l'eau, essayés pour l'émulsion sur une série d'huiles non polaires — que les propriétés émulsificatrices peuvent être caractérisées de façon satisfaisante par une rangée de nombres spécialement choisis.

Ces nombres ou indices sont en liaison avec l'équilibre entre les propriétés hydrophiles et lypophiles des molécules de l'émulgateur.

La méthode est connue dans la littérature sous le nom de « méthode HLB » (hydrophile — lypophile — balance).

La méthode initiale indiquée par Griffin pour la détermination des indices HLB implique un procédé expérimental long et laborieux.

---

[1] W. C. GRIFFIN, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, 1, 311 (1949).

Pour certains types d'agents non ionogènes, Griffin [2] a élaboré des équations qui permettent le calcul des indices HLB. Ces équations ne peuvent pas être utilisées pour les agents ioniques et c'est pour cette raison qu'on a essayé d'établir un rapport entre l'équilibre hydrophile — lypophile de la molécule de l'émulgateur avec certaines propriétés telles que la solubilité dans l'eau [3] ou d'autres solvants, le rapport de solubilité dans deux solvants, le comportement à la solubilisation [4] etc.

Greenwald, Brown et Fineman [5] ont décrit une méthode expérimentale pour déterminer le caractère hydrophile — lypophile des agents tensio-actifs, ainsi que des huiles, par titrage à l'eau. Le nombre de ml d'eau nécessaire pour un point final est défini comme « indice d'eau ». Les auteurs recommandent l'utilisation d'un solvant formé de 4% benzène et 96% dioxane.

PARTIE EXPÉRIMENTALE ET DISCUSSION DES RÉSULTATS

Dans le présent travail on a essayé l'application de cette méthode pour la caractérisation des sels de pycolinium — substances tensio-actives cationiques — et l'influence qu'elles ont sur les divers systèmes.

Les conditions expérimentales ont imposé le changement du système de solvants, car le solvant proposé par les auteurs ne satisfait pas à la condition de solubilité pour tous les composés, ni à la clarté du point final. En outre, dans le cas des iodures de N-cétyle-pycolinium, la solution se colorait en rouge foncé dans un délai très court, pour devenir brune et finalement noire. La vitesse de coloration de la solution croît à partir de l'isomère α, où le changement de couleur peut être poursuivi dans le temps, à l'isomère γ, où la coloration se produit au moment où l'on ajoute le mélange de solvant.

Ce solvant a pu être utilisé seulement dans le cas des chlorures de N-cétyle-pycolinium.

Partant de la prémisse que, quel que soit le solvant utilisé, l'ordre des membres dans chaque série doit être conservé, nous avons utilisé cette méthode pour la différenciation du caractère hydrophile-lypophile de quelques systèmes de solvants en présence des sels de pycolinium.

Les systèmes de solvants utilisés ont été les mélanges benzène-acétone et toluène-acétone.

Le procédé appliqué a été celui proposé par Greenwald et collab [5] à savoir : on a pesé dans des flacons d'Erlenmeyer de 100 ml des épreuves de 0,5 g substances en ajoutant 30 ml de solvant pour dissoudre l'épreuve.

La solution claire obtenue de la sorte a été titrée avec de l'eau distillée jusqu'à la première opacité persistante.

Le tableau 1 comprend les valeurs des indices d'eau obtenues pour les sels de N-cétyle-pycolinium isomères en mélange de solvants à 20°.

A remarquer que l'addition d'une substance tensio-active à un mélange de solvants détermine une augmentation de l'indice d'eau, donc une accentuation du caractère hydrophile du système.

---

[2] W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **5**, 249 (1954).

[3] W. C. Griffin, *Offic. Dig. Federation Paint and Vannish Prod. Clubs*, **28**, 466 (1956), cf. P. Becher « Emulsion : Theory and Practice », New York, Reinhold Publishing Co., 1957, 190.

[4] P. A. Demchenko, *Kolloid. Zhur.*, **22**, 297 (1960).

[5] H. L. Greenwald, G. L. Brown et M. N. Fineman, *Analyt. Chem.*, **28**, 1693 (1956).

Tableau 1

Valeurs des titrages à l'eau en mélange de solvants (ml)

Composé	10 % benzène 90 % acétone	10 % toluène 90 % acétone	4 % benzène 96 % dioxane
Solvant	14,76	12,31	11,37
I-cétyle-α-pycolinium	17,30	14,29	—
I-cétyle-β-pycolinium	17,20	14,25	—
I-cétyle-γ-pycolinium	17,56	14,32	—
Cl-cétyle-α-pycolinium	18,10	14,89	13,25
Cl-cétyle-β-pycolinium	18,12	14,88	13,32
Cl-cétyle-γ-pycolinium	17,85	14,65	13,06

Pourtant on n'observe pas de différences marquantes entre les isomères α, β, γ, ni pour les iodures, ni pour les chlorures.

Dans ce cas, la position du méthyle de la substance tensio-active n'exerce pas de fortes influences inductives comme dans le cas de la solubilité des différents isomères dans des solvants séparés (benzène, acétone, eau).[6,7]

La nature de l'anion ne présente non plus une trop grande importance, ce qui imposerait la conclusion que seulement la molécule non dissociée est responsable du phénomène.

Il pourrait s'agir d'une orientation de la molécule non dissociée vers l'interface benzène / acétone + eau.

Dans le titrage à l'eau par exemple, il se crée une interface benzène / acétone + eau, donc une interface entre un liquide non polaire (hydrophobe) et un liquide miscible avec l'eau, polaire (hydrophile).

Lors de l'opacisation ces deux liquides miscibles se distribuent, dans un système homogène, avant la saturation, en deux phases partiellement miscibles. La phase dispersée lors du brouillage est sans doute l'hydrocarbure (le benzène ou le toluène).

Il apparaît lors du brouillage un détachement des deux phases avec un certain travail d'adhésion entre elles, travail qui détermine l'aspect du phénomène et son intensité. C'est surtout le caractère lyophile — lyophobe de la surface qui en est influencé.

Les variations observées plaideraient plutôt en faveur du fait que l'indice d'eau indique non pas tant le caractère lyophile — lyophobe de la substance tensio-active, mais plutôt le caractère de la surface hydrocarbure / acétone + eau.

Plus la quantité d'eau ajoutée pour faire apparaître le brouillage est grande (plus le système reçoit davantage d'eau), plus le système est hydrophile.

En ce qui concerne le rôle de la substance tensio-active, on peut plutôt parler de son action de solubilisation de l'hydrocarbure, que d'une répartition de celle-là entre les deux liquides différents lors de la séparation en deux phases. Le coefficient de répartition doit modifier le carac-

---

[6] E. Angelescu, A. Nicolescu et Em. Bărbulescu, *Studii şi Cercetări Chim.*, *Bucarest*, **6**, 357 (1961).

[7] E. Angelescu, Em. Bărbulescu et A. Nicolescu, *Studii şi Cercetări Chim.*, *Bucarest*, **8**, 193 (1963).

tère lyophile — lyophobe. Pourtant, expérimentalement, on n'observe pas de différences marquantes entre les indices d'eau, bien qu'il y ait de très grandes différences entre les solubilités et partant de grandes différences devraient exister aussi entre les répartitions (tableau 2).

Tableau 2

Solubilité des sels de N-cétyle-pycolinium isomères dans des solvants individuels et indices d'eau dans des solvants mixtes

$T = 20°$

Composé	Eau	Acétone	Benzène	10% benzène 90% acétone
	g%	g%	g%	Indice d'eau (ml)
I-cétyle-α-pycolinium	0,00028	0,33	0,004	17,30
I-cétyle-β-pycolinium	0,0019	10,10	0,70	17,20
I-cétyle-γ-pycolinium	0,053	6,88	1,31	17,56
Cl-cétyle-α-pycolinium	>40	0,82	0,012	18,10
Cl-cétyle-β-pycolinium	>40	0,65	1,40	18,12
Cl-cétyle-γ-pycolinium	0,070	0,73	0,03	17,85

Les données expérimentales ne laissent pas voir de grandes variations des indices d'eau, ce qui suggère la conclusion que l'action de la substance tensio-active peut être interprétée par un phénomène de solubilisation.

Le benzène solubilisé est soustrait du mélange et la diminution de sa concentration détermine une accentuation du caractère hydrophile.

Le passage du benzène au toluène comme solvant est lié à une diminution de l'indice d'eau, le mélange de solvants est plus hydrophobe.

Il ressort que la nature de l'hydrocarbure joue un rôle déterminant. La nature aliphatique du méthyle modifie le rapport lyophile — lyophobe du système liquide en faveur du caractère lyophobe.

Particulièrement intéressante est la variation de l'indice d'eau avec la longueur de la chaîne de la substance tensio-active.

En étudiant la variation de l'indice d'eau dans le cas des iodures d'α-pycolinium en raison de la longueur de la chaîne hydrocarbonée (tableau 3) on observe une diminution de l'indice avec l'accourcissement de la chaîne hydrocarbonée.

Tableau 3

Valeur de la titration à l'eau en raison de la longueur de la chaîne hydrocarbonée (ml) $T = 20°$

Composé	10% benzène 90% acétone	Δ	10% toluène 90% acétone	Δ'
Solvant	14,76	—	12,31	—
I-cétyle-α-pycolinium	17,30	2,54	14,32	2,01
I-dodécyle-α-pycolinium	16,70	1,94	13,66	1,35
I-décyle-α-pycolinium	16,15	1,39	13,34	1,03
I-octyle-α-pycolinium	15,70	0,94	12,98	0,67
I-héxyle-α-pycolinium	15,36	0,60	12,64	0,33
I-butyle-α-pycolinium	14,93	0,17	12,30	0

On peut affirmer qu'il existe un parallélisme entre les propriétés de la substance tensio-active et son action de solubilisation, fait démontré aussi par cette constatation expérimentale.

Pour 4 atomes de carbone on n'observe pas une variation sensible de l'indice d'eau ; donc pas de solubilisation.

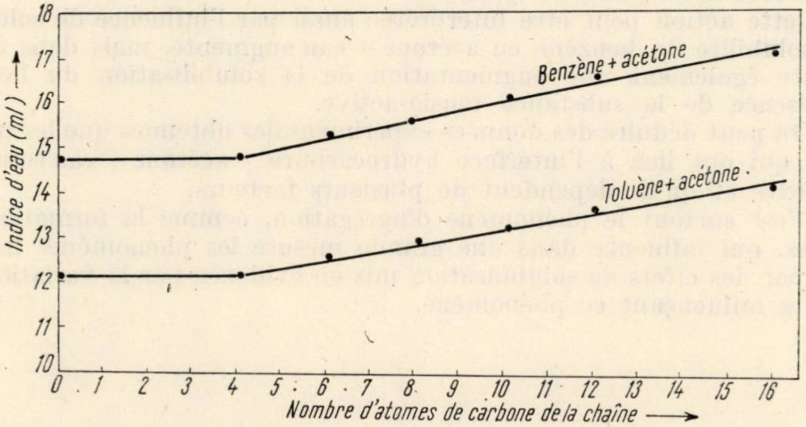


Fig. 1. — Détermination du caractère hydrophile-lypophile des systèmes colloïdaux en présence des substances tensio-actives cationiques.

A partir de 4 atomes de carbone, on observe une augmentation linéaire de l'indice d'eau (figure 1).

La solubilisation détermine une accentuation du caractère hydrophile du système, proportionnelle au nombre d'atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée.

Cela constitue une autre preuve que le phénomène dépend dans ce cas plutôt de la longueur de la chaîne du radical que d'autres facteurs, comme l'isomérie ou même la nature de l'anion.

Tableau 4

Dépendance du titrage à l'eau de quelques sels quaternaires d'ammonium en solvants mixtes en raison de la température

Composé	10 % benzène 90 % acétone 20°	Δ_1	10 % benzène 90 % acétone 30°	Δ_2	$\Delta_2 - \Delta_1$
Solvant	14,76	—	15,92	—	—
I-cétyle-α-pycolinium	17,30	2,54	18,94	3,02	0,48
I-cétyle-β-pycolinium	17,20	2,44	18,72	2,80	0,36
I-cétyle-γ-pycolinium	17,56	2,80	18,83	2,91	0,11
Cl-cétyle-α-pycolinium	18,10	3,34	19,73	3,81	0,47
Cl-cétyle-β-pycolinium	18,12	3,36	19,86	3,94	0,58
Cl-cétyle-γ-pycolinium	17,85	3,09	19,48	3,56	0,47
Cl-cétyle-pyridinium	18,01	3,25	19,73	3,81	0,56
I-dodécyle-α-pycolinium	16,70	1,94	18,05	2,13	0,19
I-octyle-α-pycolinium	15,70	0,94	17,14	1,22	0,28
I-héxyle-α-pycolinium	15,36	0,60	16,66	0,74	0,14

La solubilisation de l'hydrocarbure imprime au système un caractère moins hydrophobe. Ce phénomène doit être mis en liaison avec la structure des micelles et leur degré de dispersion.

L'élévation de la température, comme on le voit du tableau 4, produit également un accroissement de l' indice d'eau ; elle accentue donc le caractère hydrophile du système.

Cette action peut être interprétée aussi par l'influence de solubilité — la solubilité du benzène en acétone + eau augmente, mais dans ce cas il existe également une augmentation de la solubilisation du benzène en présence de la substance tensio-active.

On peut déduire des données expérimentales obtenues que les phénomènes qui ont lieu à l'interface hydrocarbure / acétone + eau sont très complexes et qu'ils dépendent de plusieurs facteurs.

C'est surtout le phénomène d'agrégation, comme la formation des micelles, qui influence dans une grande mesure les phénomènes interfaciaux par des effets de solubilisation mis en évidence par la variation des facteurs iufluençant ce phénomène.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 573–580 (1966)

SULPHONATION OF THE STYRENE-DIVINYLBENZENE COPOLYMER BY SULPHUR TRIOXIDE

IGNAT POINESCU, ADRIAN CARPOV and MIHAI DIMA

The Institute of Macromolecular Chemistry "P. Poni", Jassy

Received September 30, 1965

A method of sulphonation of the styrene-divinylbenzene copolymer in bead form, by means of sulphur trioxide dissolved in nitromethane is presented. The following conditions of sulphonation have been studied : the molar ratio SO_3 : styrene, duration and temperature of the sulphonation process, concentration of sulphur trioxide solution in nitromethane and influence of divinylbenzene content of the copolymer on the degree of sulphonation. Cation exchangers having an exchange capacity of 3.9 to 4.2 meq/g and a swelling coefficient of 58 – 60 % have been obtained. Most exchanger beads present an intact fissureless surface.

In 1945 F.G. D'Alelio [1] obtained for the first time strongly acid cationites by sulphonation of the styrene-divinylbenzene copolymer with sulphuric acid.

A great number of patents and papers concerning preparation of cationites with sulphonic groups based on styrene-divinylbenzene, in beads form appeared later in speciality literature.

The use of concentrated sulphuric acid alone or in presence of a silver sulphate catalyst (1 – 3 %) is the most frequently employed method.[2-7]

This can be explained by the fact that when sulphuric acid is used, the secondary reactions are less predominant, which results in the light colour of the sulphonated copolymer beads, uniform sulphonation and very small percentage of broken beads. Other authors have used chlorsulphonic acid, [2,3,8] oleum with different percentages of SO_3 [2,3,9] or sulphur trioxide, in different solvents (SO_2, $CHCl_3$, 1,2-dichlorethane, etc.) or in complex form with dioxane, pyridine etc.[2,3,10–12] for the sulphonation of the copolymer.

---

[1] G. F. D'Alelio (to General Electric Co.), U.S. Patent 2, 366, 007, 26 Dec. 1944 ; *Chem. Abstr.*, **38**, 4418 (1945).

[2] T. I. Rabek, « Teoretyczne podstawy syntezy polielektrolitów i wymieniaczy jonowych », Państwowe wydawnictwo naukowe, Warsaw, 1960, p. 371.

[3] A. B. Pashkov, M. I. Itkina and S. M. Simanciuk, « Hromatografiia, ee teoria i primenenie », Izd. AN SSSR, Moscow, 1960, p. 56.

[4] A. E. Virasoro, *Revista de la Facultad de Ingenieria Quimica Universidad Nacional del Litoral-Santa Fe-Argentina*, **31**, 23 (1962).

[5] R. M. Wheaton and D. H. Harington, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1796 (1952).

[6] E. E. Gilbert and E. P. Jones, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2022 (1951).

[7] H. P. Gregor, J. L. Bregman, F. Gutoff, R. D. Broadley, D. E. Baldwin and C. G. Overberger, *J. Colloid Sci.*, **6**, 20 (1961).

Most frequently, to make the penetration of the sulphonation agent easier, the copolymer beads have been submitted to swelling in an inert solvent and then sulphonated.

The methods using oleum, chlorsulphonic acid or sulphur trioxide alone as a sulphonation agent produce cationites of a dark colour, with a considerable inactive sulphur content, resulting in high material losses owing to physical degradation of the copolymer beads.

Taking into account the obtained results, it seems interesting to study the sulphonation reaction of the styrene polymers and copolymers with a SO_3 solution, as in this way the reaction can be more easily conducted and cationites of a light colour, with a little inactive sulphur content and physically only slightly degraded, are obtained. For this purpose we have decided to study the behaviour of SO_3 solved in nitromethane (which till now has not been used as a solvent for SO_3 in the sulphonation of polystyrene).

Formerly, the use of SO_3 solvated in nitromethane has been mentioned only by H. Hesselbjerg-Cristensen [13] to obtain *p*-iodobenzene sulphonic acid.

The cationite obtained through sulphonation of the styrene-divinylbenzene copolymer with SO_3 in nitromethane has a light yellow colour well suited for cromatographic column analysis, differing by this from the majority of the classical cationites which are inadequate for this use because of their dark brown colour.

In the present paper, only data referring to sulphonation with SO_3 in nitromethane of styrene-divinylbenzene copolymers are examined.

1. EXPERIMENTAL

Copolymer styrene-divinylbenzene (2–20% DVB*) in bead form with a granulation from 0.75 to 0.50 mm obtained in laboratory by known methods has been used.

Before sulphonation, the copolymer has been submitted to swelling in 1,2-dichlorethane to permit easier penetration of the sulphonating agent. The operation has been pursued for an hour at 80°, the 1,2-dichlorethane in excess being eliminated.

The sulphur trioxide required for the sulphonation has been obtained by distillation of oleum with 60% SO_3, and the solution of sulphur trioxide in nitromethane has been obtained by dissolution of a known quantity of SO_3 in nitromethane at 0°. At room temperature the SO_3 of the solution decomposes the nitromethane with hydroxylamine sulphate formation.

---

* DVB = divinylbenzene

[8] H. SEIFERT (to Farbenfabriken Bayer A.G.), Ger. Patent 974, 216, 20 Oct. 1960; *Chem. Abstr.*, **57**, 12746 (1962).

[9] I. H. SPINNER, J. CIRIC and W. F. GRAYDON, *Canad. J. Chem.*, **32**, 143 (1954).

[10] Dow Chemical Co., French Patent 75,768, 1954; *Ref. Zhur. Khim.*, **1956**, 69, 937.

[11] W. C. BAUMAN and R. M. WHEATON (to Dow Chemical Co.), U.S. Patent 2,733 231, 1956; *Chem. Abstr.*, **52**, 6711 (1956).

[12] J. T. CLARKE (to Ionics, Inc.) U.S. Patent 2,731, 411, Jan. 17 (1956).

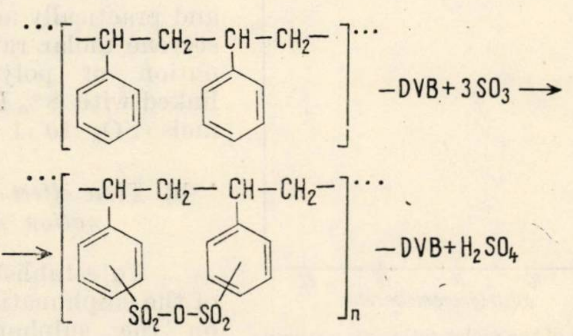
[13] H. HESSELBJERG-CRISTENSEN, *Acta Chem. Scand.*, **15**, 1507 (1961).

At 0° the sulphur trioxide solution in nitromethane is more stable, decomposition starting only after four hours.

The beads sulphonation has been achieved in a ground glass apparatus equipped with a stirer and cooler for solvent refluxing. The reaction has been heated on a water-bath.

The determined quantity of the SO_3 solution in nitromethane 1/1.5 (by weight) is introduced into the reaction vessel in which the beads of the copolymer previously soaked in 1,2-dichlorethane are placed.

As a result of the sulphonation process, a product containing sulphuric anhydride groups is obtained,



which, treated with water, turns to sulphonic groups. The hydration reaction being highly exothermic, a fissuring of the copolymer beads takes place. To prevent this, the beads are washed successively with more and more diluted solutions of sulphuric acid, and then with ice-cooled water, or by immersing them directly in a big volume of water cooled by stirring. By this procedure the amount of deteriorated beads is very small.

The cationite thus obtained has been submitted to activation and regeneration after which it has been characterized by determining the sulphonic exchange capacity [14], the sulphur content [15,16] and the swelling coefficient.

2. RESULTS AND DISCUSSION

This paper aims to establish the best sulphonation conditions and especially the factors affecting the sulphonation degree of cross-linked polystyrene (2—20% DVB), respectively the exchange capacity variation of the obtained cationite.

a) *Influence of the SO_3-styrene molar ratio*

This factor has been studied by variation of the SO_3-styrene molar ratio from 0.5 : 1 to 25 : 1 at 25°, for 5 hour sulphonation time.

The results obtained are presented graphically in fig. 1.

[14] M. Dima and M. Mavrodin, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Fil. Iaşi*, **10**, 55 (1959).

[15] W. Schöniger, *Microchim. Acta.*, **1955**, 123 ; **1956**, 869.

[16] T. G. Morali, *J. Rech. C.N.R.D.*, **26**, 265 (1954).

Examining the curve one can establish that the exchange capacity value increases greatly with the growing SO_3-styrene molar ratio. Thus, with the growing of this ratio from 0.5 : 1 to 5 : 1, the exchange capacity increases correspondingly from 0.8 to 3.5 meq/g, but at higher molar ratios the increase is slower, reaching 3.90 meq/g for the 25 : 1 SO_3 : styrene molar ratio. This SO_3 : styrene molar ratio increases from 5 : 1 to 25 : 1, representing only 10% of the total value of the exchange capacity.

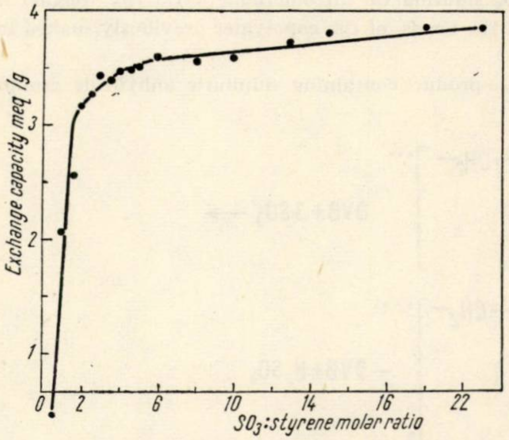


Fig. 1. — Influence of the molar ratio SO_3 : styrene on exchange capacity.

From the above data we can establish that the optimum and practically acceptable SO_3 : styrene molar ratio for sulphonation of polystyrene cross-linked with 8% DVB is of 5—6 mols SO_3 to 1 mol styrene.

b) *Time effect of the sulphonation process*

To establish the influence of the sulphonation process time on the sulphonation degree, expressed as the exchange capacity of the resulting cationite, the sulphonation has been carried out at different durations, starting from 1 to 24 hours at a 25° sulphonation temperature and from 30 minutes to 5 hours at 50° sulphonation temperature. The SO_3-styrene molar ratios have been of 2 : 1, 4 : 1, 5 : 1, 10 : 1 and 20 : 1 for 25° sulphonation temperature and 2 : 1, 4 : 1 and 5 : 1 for 50° sulphonation temperature. The obtained results are presented in figures 2 and 3. Examining the curves on fig. 2, a rapid growth of the sulphonation degree will be observed for a 5—6 hour interval. The curves become nearly parallel to the abscissa showing a very small increase of the exchange capacity of approx. 10% for a 15—20 hour prolongation of the sulphonation time. It results that for the above mentioned SO_3 : styrene molar ratio, the sulphonation at 25° takes place in a 90% proportion in the first 5—7 hours and approx. 10% in the following period up to 24 hours.

When using for sulphonation purposes SO_3-styrene ratios, higher than 5 : 1, only a negligible rise of the exchange capacity was obtained; it ensues that sulphonation should be accomplished with a 4—5 : 1 SO_3 : styrene ratio.

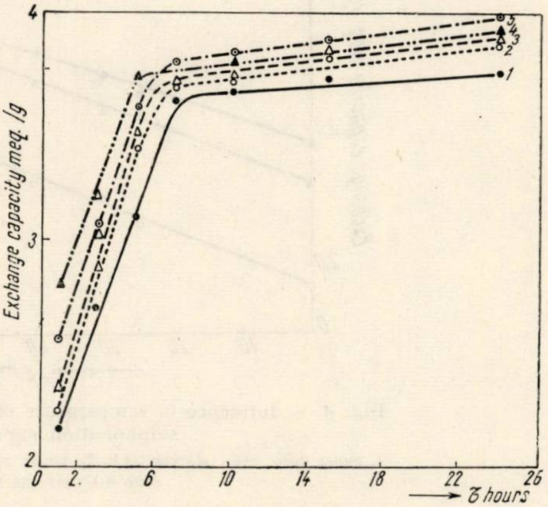
If the copolymer sulphonation is carried out at 50° (fig. 3), the variation curve of the exchange capacity *vs.* the sulphonation process time is linear in shape. The maximum value of the exchange capacity is of 4.0 meq/g for the 5 : 1 SO_3 : styrene molar ratio and 5 hours sulphonation process time, at 50°.

c) *Influence of the sulphonation process temperature*

The way in which temperature influences the exchange capacity, *i.e.* the sulphonation degree has been studied by changing the reaction temperature from 0° to 80°. SO_3 : styrene molar ratios of 2 : 1, 4 : 1 and 5 : 1 have been used. The results are presented graphically in fig. 4. Examining the curves on fig. 4 we ascertain the increase of the exchange capacity simultaneously with the increase of temperature and SO_3-styrene molar ratio. Thus, for the 2 : 1 SO_3-styrene molar ratio and for a variation of the sulphonation temperature from 0° to 80°, the exchange capacity increases from 1.85 to 3.45 meq/g. For the 5 : 1 SO_3 : styrene molar ratio, the exchange capacity increase, in the same temperature limits (0°—80°), ranges from 2.87 to 4.2 meq/g.

Fig. 2. — Influence of duration of sulphonation process on exchange capacity.

1, molar ratio SO_3 : styrene 2 : 1; *2*, molar ratio SO_3 : styrene 4 : 1; *3*, molar ratio SO_3 : styrene 5 : 1; *4*, molar ratio SO_3 : styrene 10 : 1; *5*, molar ratio SO_3 : styrene 20 : 1.



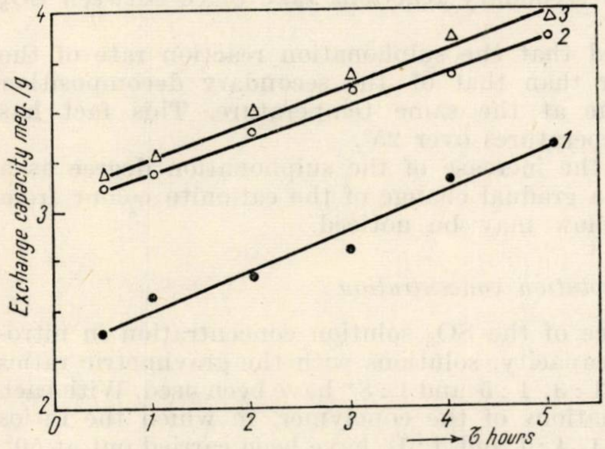


Fig. 3. — Influence of duration of sulphonation process on exchange capacity.

1, molar ratio SO_3 : styrene 2 : 1; *2*, molar ratio SO_3 : styrene 4 : 1; *3*, molar ratio SO_3 : styrene 5 : 1.

During the sulphonation process at a 70—80° temperature a liberation of gases, mainly SO_2 and CO_2 and a simultaneous formation of hydroxylamine sulphate, settling in the reaction vessel, may be observed. This shows that fairly intensive secondary reactions take place between SO_3 and nitromethane.

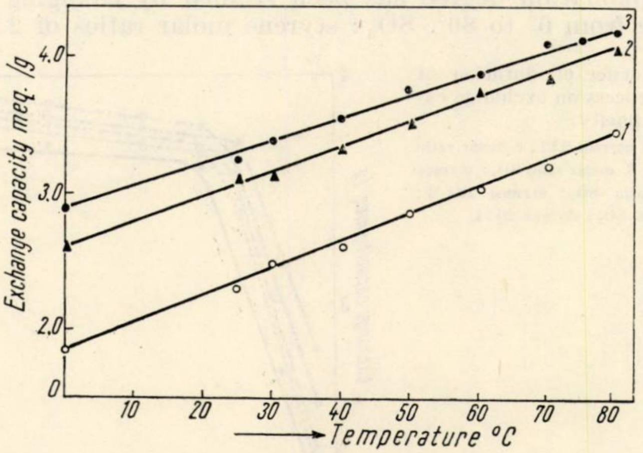


Fig. 4. — Influence of temperature of sulphonation process on sulphonation capacity.

1, molar ratio SO_3 : styrene 2 : 1; *2*, molar ratio SO_3 : styrene 4 : 1 ; *3*, molar ratio SO_3 : styrene 5 : 1.

It must be mentioned that the sulphonation reaction rate of the copolymer is much higher than that of the secondary decomposition reaction of the nitromethane at the same temperature. This fact has allowed us to work at temperatures over 25°.

Simultaneously with the increase of the sulphonation degree as a result of temperature rise, a gradual change of the cationite colour from straw-yellow to deeper yellow may be noticed.

d) *Influence of SO_3 solution concentration*

To study the influence of the SO_3 solution concentration in nitromethane on the exchange capacity, solutions with the gravimetric ratios of 1 : 0.5, 1 : 1, 1 : 1.5, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 5 and 1 : 8* have been used. With each of these solutions, sulphonations of the copolymer, in which the ratios SO_3 : styrene have been 2 : 1, 4 : 1 and 5 : 1, have been carried out at 50°.

The results are presented on fig. 5.

Examining the curves on fig. 5 it will be noticed that for all the SO_3 : styrene molar ratios, the exchange capacity attains its highest value for the 1 : 1 to 1 : 1.5 SO_3 : nitromethane gravimetric ratios, then decreases with the increasing dilution of the sulphonation agent. The maximum value (3.9 meq/g) of this exchange capacity corresponds to a SO_3-styrene molar ratio of 5 : 1, while the minimum value (3.42 meq/g) to a 2 : 1 ratio.

---

* In fig. 5 the corresponding molar ratios have been given.

Optimum concentration of the sulphonated mixture SO_3 : nitromethane ranges therefore from 1 : 1 to 1 : 1.5 (in weight).

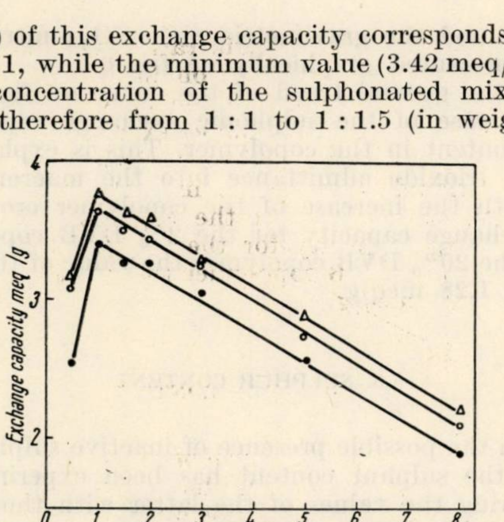


Fig. 5. — Influence of sulphur trioxide solution concentration on exchange capacity.

1, molar ratio SO_3 : styrene 2 : 1; *2*, molar ratio SO_3 : styrene 4 : 1; *3*, molar ratio SO_3 : styrene 5 : 1.

The samples of small exchange capacity obtained in the first part of the curve, are due in fact to an incomplete sulphonation. This is explained on the one hand by the fact that the sulphonation solution for the gravimetric ratio nitromethane : SO_3 of 0.5 : 1 has a higher viscosity, so that the penetration of SO_3 into the copolymer beads becomes more difficult, and on the other hand by the fact that the volume of the sulphonation solution is small in comparison with the volume of the swollen copolymer beads.

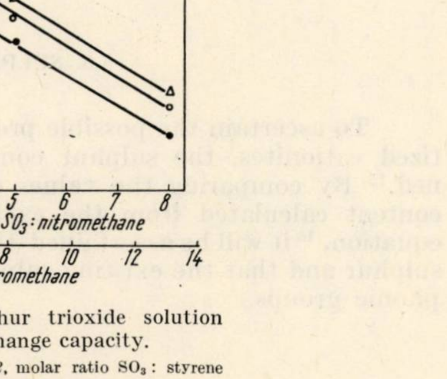


Fig. 6. — Influence of divinylbenzene content of the copolymer on exchange capacity.

e) *Influence of divinylbenzene content of the copolymer on sulphonation degree*

In order to ascertain the influence of the cross-linking degree with DVB on the exchange capacity of the sulphonated copolymer, copolymers with a content of 2, 4, 6, 8, 12, 16, 20% DVB have been prepared, and thereafter submitted to sulphonation at a temperature of 50° for 5 hours, the molar ratio of SO_3 :

styrene being 5 : 1 and the gravimetric ratio SO_3 : nitromethane, 1 : 1.5. The results are presented graphically on fig. 6.

Examining the general trend of the curve on fig. 6 one observes a nearly linear decrease of the sulphonic exchange capacity, parallel to increased DVB content in the copolymer. This is explained by the fact that the sulphur trioxide admittance into the macromolecule becomes more difficult with the increase of the copolymer cross-linking degree. The maximal exchange capacity for the 2% DVB copolymer is of 4.94 meq/g while for the 20% DVB copolymer the value of the exchange capacity decreases to 1.28 meq/g.

3. SULPHUR CONTENT

To ascertain the possible presence of inactive sulphur in the synthetized cationites, the sulphur content has been experimentally determined.[15] By comparing the values of the latter with those of the sulphur content calculated from the exchange capacity according to Moralli's equation, [16] it will be ascertained that these cationites are free of inactive sulphur and that the existing sulphur is present in the form of active sulphonic groups.

4. SWELLING COEFFICIENT

The swelling coefficient, gravimetrically determined, has a value of 58—60% and may be compared with the coefficient of the commercial polystyrenic cationites with a similar cross-linking degree (8% DVB).

CONCLUSION

1. A study on styrene-divinylbenzene copolymer sulphonation with a solution of sulphur trioxide in nitromethane has been undertaken for the first time.

2. The following factors influencing the sulphonation process have been studied : the SO_3 : styrene molar ratio ; the time and temperature of the sulphonation process ; the concentration of the SO_3 solution in nitromethane and the divinylbenzene content in the sulphonated copolymer.

3. The optimum sulphonation conditions have been established as follows : SO_3-styrene molar ratio : 4—5 : 1 ; time 5 hours ; temperature : 50° and concentration of the SO_3 solution in nitromethane : 1 : 1 to 1 : 1.5 by weight.

4. The cationite obtained has an exchange capacity of 3.9—4.2 meq/g, a good mechanical resistance and a swelling coefficient of 58—60%.

5. The resulting cationite is of light colour and may be successfully used in ion exchange chromatography.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 581–584 (1966)

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BINARY MIXTURES OF FUSED SILVER HALIDES: AgI + AgBr; AgI + AgCl

S. STERNBERG, I. ADORIAN and I. GALASIU
Polytechnical Institute, Physical Chemistry Laboratory, Bucharest

Received October 26, 1965

The excess thermodynamic functions of AgI in AgI + AgCl and AgI + AgBr mixtures have been computed from the e.m.f. of the cells of formation of the Ag | AgI (x_1)+AgX (x_2) | I_2 type. Positive deviations from ideal behaviour were found.

The thermodynamic activity of the components in binary mixture of fused halides may be determined by the method of electric cells of formation. The method has been worked out by Hildebrand and co-workers[1] and has been applied with good results particularly to binary mixtures of silver and lead halides with halides alkali and alkali earth metals.[1-7]

However the method of electric cells of formation has been applied only to chlorides and bromides. Extending the use of the method to mixtures of silver or lead iodide with other halides required a reversible iodine electrode in the gaseous state. Such an electrode was achieved by the authors[8] starting from the electric cells of formation

$$Ag(s)\ |\ Ag\ I(l)\ |\ I_2\ (g,\ 1\ atm),\ C$$

The thermodynamic properties of binary mixtures of AgI with other halides having a common cation or anion with silver iodide may be computed from the e.m.f. of electric cells of the type

$$Ag(s)\ |\ Ag\ \underset{x_1}{I(l)} + \underset{x_2}{MeX(l)}\ |\ I_2(g,\ 1\ atm),\ C$$

where x_1 and x_2 represent the molar fractions of the components.

In a previous work[9] the thermodynamic properties of the fused AgI + KI mixture were investigated in that way.

---

[1] I. Hildebrand and G. Ruhle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 722 (1927).

[2] I. Hildebrand and F. Salstrom, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 4257 (1932).

[3] M. F. Lantratof and A. F. Alabischeff, *Zhur. priklad. Khim.*, **27**, 723 (1954).

[4] B. F. Markov, I. K. Delimarschi and I. D. Pantschenko, *Zhur. fiz. Khim.*, **29**, 51 (1955).

[5] I. G. Murgulescu and S. Sternberg, *Rev. Chim. Acad. Bucarest*, **2**, 251 (1957); **3**, 55 (1958).

[6] I. G. Murgulescu and D. Marchidan, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **3**, 47 (1958).

[7] S. Sternberg and S. Gheorghiu, *Studii și cercetări Chim., Acad. Bucarest*, **7**, 107 (1959).

[8] S. Sternberg, I. Adorian and I. Galasiu, *J. Chim. phys.*, **63**, 62 (1965).

[9] S. Sternberg, I. Adorian and I. Galasiu, *Electrochim. Acta* (in press).

In the present paper the experimental results concerning the AgCl + AgI and AgBr + AgI mixtures are presented.

EXPERIMENTAL

The reversible iodine electrode was made with the help of an electrochemical cell in which iodine could be maintained in the gaseous state from the moment of its generation up to its removal from the cell. The latter was constructed of heat resistant glass and is shown in fig. 1.

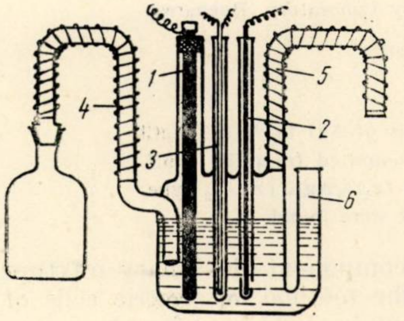


Fig. 1

The graphite electrode was introduced in tube (*1*) and the silver electrode in tube (*2*) which was perforated at its lower end ; tube (*3*) was a protective sheath for the thermocouple. Tube (*4*) connected to the iodine vapour generator was heated to 200 – 220° by means of an electrical resistance ; through tube (*5*), which was heated in the same way, the iodine was expelled from the cell after it had bubbled through the melt ; the silver halide mixture was introduced in the cell and removed from it through tube (*6*). The cathode consisted of a 3 mm diameter silver wire, while the positive electrode was a spectral graphite rod.

A vessel filled with iodine and kept at the constant temperature of 230° was used as a source of iodine vapour.

The e.m.f. of the electric cell of formation was measured with an accuracy of 0.1 mV by the compensation method.

A detailed description of the method and of the results was given in a previous paper.[8]

RESULTS AND DISCUSSION

The e.m.f. of the electric cell of formation with silver iodide is given by the relation

$$E_0 = 0.550 - 0.250 \times 10^{-3}\,(T - 873).\text{[8]}$$

The e.m.f. of the electric cells :

$$\mathrm{Ag(s)}\ |\underset{x_1}{\mathrm{AgI(l)}} + \underset{x_2}{\mathrm{AgCl(l)}}|\ \mathrm{I_2}\ (\mathrm{g},\ 1\ \mathrm{atm}),\ \mathrm{C}$$

and

$$\mathrm{Ag(s)}\ |\underset{x_1}{\mathrm{AgI(l)}} + \underset{x_2}{\mathrm{AgBr(l)}}|\ \mathrm{I_2}\ (\mathrm{g},\ 1\ \mathrm{atm}),\ \mathrm{C}$$

as a function of temperature and molar fractions are given in tables 1 and 2.

Table 1

$\mathbf{Ag\,(s)|\underset{x_1}{AgI\,(l)} + \underset{x_2}{AgCl\,(l)}|I_2\,(g,1\,atm),C}$

X_{AgI}	e.m.f. V
1	$0.550 - 0.250 \times 10^{-3}\,(T - 873)$
0.8	$0.566 - 0.235 \times 10^{-3}\,(T - 873)$
0.6	$0.585 - 0.215 \times 10^{-3}\,(T - 873)$
0.5	$0.598 - 0.195 \times 10^{-3}\,(T - 873)$
0.4	$0.613 - 0.170 \times 10^{-3}\,(T - 873)$

Table 2

$\mathbf{Ag\,(s)|\underset{x_1}{AgI\,(l)} + \underset{x_2}{AgBr\,(l)}|I_2\,(g,1\,atm),C}$

X_{AgI}	e.m.f. V
1	$0.550 - 0.250 \times 10^{-3}\,(T - 873)$
0.8	$0.563 - 0.230 \times 10^{-3}\,(T - 873)$
0.6	$0.581 - 0.210 \times 10^{-3}\,(T - 873)$
0.5	$0.590 - 0.195 \times 10^{-3}\,(T - 873)$
0.4	$0.602 - 0.170 \times 10^{-3}\,(T - 873)$

The thermodynamic activity of AgI in mixtures has been computed with the help of Nernst's relation

$$E_1 = E_0 - \frac{RT}{nF}\ln a \tag{1}$$

and the partial molar excess free enthalpy has been derived from the relation

$$\overline{G}_1^E = RT\ln\gamma_1. \tag{2}$$

In tables 3 and 4 values are given for the thermodynamic activities of the coefficients activity and of the partial molar excess free enthalpy of silver iodide in the AgI + AgCl and AgI + AgBr mixtures.

Table 3

AgI + AgCl

X_{AgI}	a_{AgI}	γ_{AgI}	$\overline{G}^E_{AgI}$ cal/mol
1	1	1	0
0.8	0.802	1.002	4
0.6	0.628	1.046	78
0.5	0.528	1.056	95
0.4	0.432	1.081	153

The experimental results have shown that the AgI + AgCl and AgI + AgBr mixtures with a common cation display positive deviations from the ideal behaviour just as does the AgCl + AgBr mixture.[6]

Table 4

AgI + AgBr

XAgI	*a*AgI	γAgI	G^E_{AgI} cal/mol
1	1	1	0
0.8	0.811	1.051	84
0.6	0.662	1.103	170
0.5	0.587	1.174	278
0.4	0.501	1.251	389

The temperature coefficient of the e.m.f. and the fact that the mixtures are in good agreement with Hildebrand's relation for regular solutions $\overline{G}_1^E = Bx^2_2$ (fig. 2), lead to the consideration that in a first approximation the deviations of mixtures from the ideal behaviour are due in the first place to a variation of the energy of interaction on mixing.

The results obtained with the $AgX_1 + AgX_2$ systems show that the latter belong to the series of fused salt mixtures with a common cation, which all exhibit positive deviations with respect to the ideal behaviour. In these mixtures the common ion being little polarizable, the negative component of the heat of mixing takes small values; the positive components arising from both Van der Waals and Coulombian forces, are prevalent.

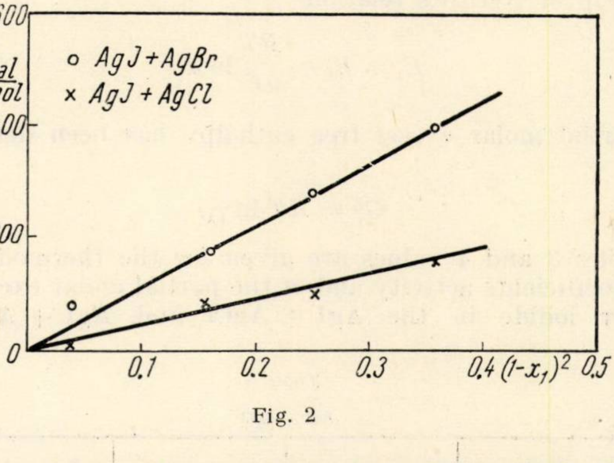


Fig. 2

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 585–589 (1966)

DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE D'INSTABILITÉ DE L'ACIDE PHOSPHO-12-MOLYBDIQUE AU MOYEN DE LA MÉTHODE CHROMATOGRAPHIQUE SUR PAPIER

ALEXANDRU DUCA et TRAIAN BUDIU
Institut de Chimie de l'Académie, Filiale de Cluj

Reçu le 9 octobre 1965

On détermine la constante d'instabilité de l'acide phospho-12-molybdique à l'aide de la chromatographie sur papier (en solution saturée de NaCl) dans ($H_2O + HClO_4$) à pH = 1,5 et dans l'eau, à partir des composants et de la combinaison synthétisée. On apprécie aussi quantitativement le rôle stabilisateur de la solution saturée de NaCl sur l'acide phospho-12-molybdique, dans le processus de chromatographie. On compare les résultats chromatographiques à ceux obtenus par la méthode spectrophotométrique et on les interprète selon plusieurs schémas de formation et de décomposition.

Sur la base des études effectuées dans la classe des iso- et hétéropolyacides (i.p.a. et h.p.a.) et des hétéropolycombinaisons correspondantes,[1] la méthode chromatographique sur papier (dans les électrolytes et dans l'eau) s'est avérée une méthode importante pour l'étude de la formation, de la séparation et de la stabilité de ces combinaisons.

Etant donné qu'en général, dans les processus de formation des h.p.a. et h.p.c. prédomine un pourcentage élevé d'irréversibilité, où la plus grande partie de ces combinaisons est synthétisée par des méthodes difficiles et de longue durée, la détermination des constantes d'instabilité n'est pas possible ou présente des difficultés.

Ayant en vue les faits mentionnés plus haut, nous nous sommes proposé de déterminer la constante d'instabilité des hétéropolymolybdates par chromatographie sur papier.

L'utilisation d'une seule méthode pour une classe entière de combinaisons nous donne la possibilité d'apprécier comparativement leur stabilité.

On a commencé l'étude par l'acide phospho-12-molybdique, beaucoup étudié dans la littérature. [2-4]

---

[1] Al. Duca et Gh. Marcu, « Hommage à Raluca Ripan ». Bucarest (sous presse).
[2] A. K. Babko et S. S. Sanovskaia, *Zhur. obshchei Khim.*, **3**, 380 (1953).
[3] A. K. Babko et F. Scaravski, *Zhur. neorg. Khim.*, **9**, 2091 (1961).
[4] W. Kemula et S. Rosolowski, *Roczniki Chem.*, **39**, 123 (1965).

La méthode chromatographique sur papier peut être appliquée dans les cas où la h.p. combinaison recherchée se sépare nettement des autres types de h.p. combinaisons avec lesquelles elle se trouve en équilibre.

Afin d'obtenir des données comparatives, on a utilisé la même méthode de travail, le même domaine de concentration ($10^{-3}-10^{-4}$ M), le pH optimum de stabilité de la combinaison étudiée, en supposant le même mécanisme de formation et de décomposition.

La constante d'instabilité a été calculée en utilisant les résultats obtenus par la chromatographie sur papier en solution saturée de NaCl ($H_2O + HClO_4$) pH = 1,5 et dans l'eau, partant de l'acide phospho-12-molybdique synthétisé et de l'acide obtenu en mélangeant les composants dans la solution (de la même concentration en P).

I. DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE D'INSTABILITÉ DE L'ACIDE PHOSPHO-12-MOLYBDIQUE PAR LA MÉTHODE CHROMATOGRAPHIQUE SUR PAPIER

a) *L'acide phospho-12-molybdique synthétisé*

L'acide phospho-12-molybdique (p.a. Riedel) a été purifié par recristallisation de l'eau bidistillée. Avec cette substance on a préparé une solution $3{,}09.10^{-3}$ M, qui a le pH = 1,5 (déterminé à un potentiomètre L.P. 5 avec une électrode en verre).

Les chromatogrammes ascendants ont été effectués sur du papier Whatman n° 3 (de dimensions 21/27 cm, l'espace effectif de migration étant de 14 cm) dans une boîte chromatographique à double parois, à la température de la chambre, dans les électrolytes mentionnés plus haut.

On a déposé sur les chromatogrammes 2 ml de solution ($3{,}09.10^{-3}$ M) en portions de 0,1 — 0,2 ml, en séchant chaque fois par un courant d'air (à la température de la chambre).

Dans la solution initiale et après l'élution des taches chromatographiques (correspondant à l'acide phospho-12-molybdique) on a dosé le molybdène par la polarographie et le phosphore colorimétriquement.

Sur la base des différences entre les concentrations initiales et celles trouvées sur la tache chromatographique, on a calculé le pourcentage de décomposition. Avec ces résultats exprimés en molarités, on a calculé la constante d'instabilité.

On admet le schéma suivant pour le mécanisme de formation et de décomposition :

$$[PMo_{12}O_{40}]^{3-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + 2Mo_6O_{21}^{6-} \tag{1}$$

d'où la constante d'instabilité :

$$K = \frac{[PO_4^{3-}][Mo_6O_{21}^{6-}]^2}{[PMo_{12}O_{40}^{3-}]}. \tag{2}$$

Les données pratiques et les résultats calculés sont montrés dans le tableau 1.

Les valeurs des constantes d'instabilité permettent de signaler le rôle stabilisateur de la solution saturée de NaCl sur l'acide phospho-12-

Tableau 1

Solution initiale $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ 3,09.10^{-3} M (0,096 mg P/ml et 3,56 mg Mo/ml)

Chromatogrammes effectués dans :	Concentration en $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ sur la tache chromatographique (*M*)	Pourcentage de décomposition de $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ %	Concentration des formes de décomposition (*M*)		*K* valeurs moyennes
			PO_4^{3-}	$Mo_6O_{21}^{6-}$	
Sol. saturée NaCl (pH = 6,0)	2,91.10^{-3}	6	1,86.10^{-4}	3,7 .10^{-4}	0,8.10^{-8}
(H_2O + $HClO_4$) pH = 1,5	2,84.10^{-3}	8	2,47.10^{-4}	4,94.10^{-4}	2,1.10^{-8}
H_2O bidistillée pH = 5,6	1,42.10^{-3}	54	1,7 .10^{-3}	3,4 .10^{-3}	1,4.10^{-5}

molybdique (par comparaison avec les déterminations dans l'eau) ce rôle étant plus grand que celui de la concentration des ions d'hydrogène à pH = 1,5.

Afin de comparer les valeurs des constantes d'instabilité obtenues par la méthode chromatographique, avec les valeurs spectrophotométriques[2-4] citées par la littérature, on a calculé les constantes d'instabilité : avec nos résultats et le schéma donné par la littérature (3—6) et avec les résultats spectrophotométriques reproduits par notre collectif, selon les schémas (1—6).

Les schémas de formation et de décomposition les plus importants, en dehors de celui déjà mentionné, sont les suivants :

$$[P(Mo_3O_{10})_4]^{3-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + 4Mo_3O_{10}^{2-} \tag{3}$$

$$K = \frac{[PO_4^{3-}]\,[Mo_3O_{10}^{2-}]^4}{[P(Mo_3O_{10})_4^{3-}]} \tag{4}$$

$$[P(Mo_2O_7)_6]^{7-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + 6Mo_2O_7^{2-} \tag{5}$$

$$K = \frac{[PO_4^{3-}]\;[Mo_2O_7^{2-}]^6}{[P(Mo_2O_7)_6^{7-}]}\,. \tag{6}$$

Avec les données chromatographiques en NaCl et les schémas (1—6) on a obtenu les valeurs suivantes : *)

D'après (1—2), $K = 0{,}8.10^{-8}$
" (3—4), $K = 1{,}8.10^{-13}$
" (5—6), $K = 1{,}1.10^{-19}$

---

*) Compte tenu des données röntgenostructurales et de la valence de l'acide phospho-12-molybdique les schémas de formation et de décomposition les plus corrects sont (1) et (3).

Avec les données spectrophotométriques et les schémas (1—6) on a obtenu :

D'après (1—2), $K = 0{,}76 . 10^{-7}$
" (3—4), $K = 4{,}2 . 10^{-13}$
" (5—6), $K = 3{,}05 . 10^{-18}$

On remarque que les valeurs, obtenues par la méthode chromatographique sur papier, pour les constantes d'instabilité sont en concordance satisfaisante avec les valeurs obtenues par la méthode spectrophotométrique, notamment pour cette classe de complexes.

b) *L'acide phospho-12-molybdique formé en solution à partir des composants*

On a travaillé avec une solution de NaH_2PO_4 ($3{,}09 . 10^{-3}$M) ayant la même concentration en P que dans le cas de (*a*) en ajoutant du Na_2MoO_4 en excès, pour que le rapport soit Mo : P = 60. On a corrigé le pH avec du HNO_3.

Pour les systèmes d'acide phospho-12-molybdique ainsi formés, chromatographiés et interprétés dans les mêmes conditions que pour (*a*) on a obtenu les résultats consignés dans le tableau 2. La comparaison des résultats obtenus dans le cas (*a*) (tableau 1) et (*b*) (tableau 2) permet de conclure que par la chromatographie en solution saturée de NaCl et ($H_2O + HClO_4$) de pH = 1,5 on obtient pour les constantes d'instabilité des valeurs très proches.

Tableau 2

Solution initiale $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ $3{,}09 . 10^{-3}$ M, (0,096 mg P/ml, Mo : P = 60)

Chromatogrammes effectués dans :	Concentration en $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ sur la tache chromatographique (*M*)	Pourcentage de décomposition de $H_3[PMo_{12}O_{40}]$	Concentration des formes de décomposition (*M*)		*K* valeurs moyennes
			PO_4^{3-}	$Mo_6O_{21}^{6-}$	
Sol. saturée NaCl (pH = 6,0)	$2{,}94 . 10^{-3}$	5	$1{,}54 . 10^{-4}$	$3{,}08 . 10^{-4}$	$0{,}49 . 10^{-8}$
($H_2O + HClO_4$) p = 1,5	$2{,}84 . 10^{-3}$	8	$2{,}47 . 10^{-4}$	$4{,}94 . 10^{-4}$	$2{,}1 . 10^{-8}$
H_2O bidistillée	$2{,}54 . 1^{-3}$	18	$5{,}57 . 10^{-4}$	$1{,}11 . 10^{-3}$	$2{,}8 . 10^{-7}$

Il s'ensuit donc que la méthode chromatographique sur papier correspond pour la détermination de la constante d'instabilité de l'acide phospho-12-molybdique tant pour celui synthétisé que pour celui obtenu en solution à partir des composants.

Les résultats obtenus par la chromatographie dans l'eau mettent clairement en évidence le rôle stabilisateur de l'excès de molybdate sur la stabilité du h.p.a. formé.

II. DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE D'INSTABILITÉ DE L'ACIDE PHOSPHO-12-MOLYBDIQUE PAR LA MÉTHODE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

On a reproduit la détermination spectrophotométrique de la constante d'instabilité d'après la méthode (3) avec quelques modifications :

— un autre schéma de formation et de décomposition (1—2)

— le pH de travail = 1,5

D'après les données obtenues (tableau 3) on a déterminé les constantes d'instabilité par le calcul et par la méthode graphique. Les déterminations ont été effectuées avec un spectrophotomètre Zeiss.

Tableau 3

Les valeurs des constantes d'instabilité

Mo : P	D_x	$\log \frac{D_0 - D_x}{D_x}$	$\log \mathrm{Mo}_{\mathrm{libre}}$	K valeurs moyennes calcul	K valeurs moyennes graphique
20	0,09	0,60206	−3,075		
30	0,151	0,29667	−2,843		
45	0,288	−0,24026	−2,664	$0{,}78 \cdot 10^{-7}$	$1{,}68 \cdot 10^{-7}$
60	0,334	−0,46344	−2,592		
90	0,379	−0,72816	−2,398		
120	0,414	−1,09691	−2,263		
220	(D_0)0,450	—	—		

La valeur obtenue spectrophotométriquement pour K, selon le schéma (1—2) est en concordance satisfaisante avec la valeur obtenue par la chromatographie, dans le cas de l'acide phospho-12-molybdique obtenu à partir des composants (*b*, tableau 2, chromatogrammes effectués en H_2O bidistillée).

CONCLUSIONS

Dans le présent travail on a démontré la possibilité de déterminer la constante d'instabilité pour l'acide phospho-12-molybdique par la méthode chromatographique sur papier (en solution saturée de NaCl, ($H_2O + HClO_4$) pH = 1,5 et H_2O), tant pour l'acide synthétisé que pour celui obtenu à partir des composants à pH = 1,5.

La méthode est simple et généralement applicable dans la classe des iso- et hétéropolycombinaisons.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 591–606 (1966)

CATION-EXCHANGE PROPERTIES OF CHARCOAL AND SOIL WITH SPECIAL REFERENCE TO FIXATION AND TRANSFERENCE OF AMMONIUM IONS. II

VIJAY MOHAN BHATNAGAR

Fisk University, Nashville, Tennessee, U.S.A

Received September 7, 1965

The capacity of charcoal to adsorb ammonia from solution as well as from gaseous phase has been studied in some details. This value is nearly half of the total cation exchange capacity if determined from solution phase and almost the same or even slightly higher if determined from the vapour phase. The total cation exchange capacity as well as the ammonia adsorption capacity of charcoal depends upon its oxygen content disposed as carbon dioxide. The presence of water further enhances the capacity of charcoal to take up ammonia.

The capacity of charcoal to adsorb ammonia is considerably larger than that of soil. The value of silica gel having nearly the same surface area as sugar charcoal is only half as much as that of the latter. This appears to be, at least, partly due to larger dimensions of silicic acid molecules than those of carbon dioxide molecules. The work reveals that, of the various adsorbents, charcoal and particularly sugar charcoal is the best adsorbent for ammonia and the possibility of using ammoniated charcoal as a source of nitrogen for soils is worth investigation. The advantanges of such a material over artificial fertilizers have been discussed.[1,2]

Ammonia is eliminated gradually on exposure of charcoal to air but an appreciable amount is retained even after 48 hours or even on drying in an air oven at 110° for 2 hours. This further supports the view that ammonia base is held by charcoal by valence forces leading to the formation of ammonium salt of charcoal acidoid. The loss of ammonia by charcoal on exposure to air has been shown to be similar to that by ammonium salts of weak acids. It has been shown that forces binding ammonia to charcoal surface are even stronger than those probably due to the fact that the oxygens are more closely bound electrostatically

---

[1] V. M. Bhatnagar, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 1231 (1965).

[2] V. M. Bhatnagar, *M. Sc. Thesis, Punjab Univ.* (1960).

to carbon surface than they are in carbonic acid. As a result of it, the surface carbonic acid is a stronger acid than free carbonic acid.

The study of titration curves of ammoniated sugar charcoal with a few acid (H^+) soils were determined. There is a clear evidence for the transference of ammonium ions from charcoal to soil in proportion to the cation exchange capacity of the latter and for its transformation into nitrates.

EXPERIMENTAL

Two varieties of charcoal prepared by the carbonization of pure recrystallized cane sugar and coconut shells were used. [2,3]

Cane sugar was carbonized by the addition of concentrated sulphuric acid. The carbonization was complete within 10—15 minutes after which the chars were kept overnight in order to ensure completion of the reaction. The chars were then washed repeatedly with boiling distilled water till free from sulphate ions. Coconut shells, cut into small pieces, were carbonized by heating at about 350° in a limited supply of air. The charcoals were well ground and passed through a 100-mesh sieve. Sugar charcoal was almost free of ash and the coconut shell charcoal was rendered so by treatment with a mixture of hydrochloric and hydrofluoric acids. The final ash contents in sugar and coconut shell charcoals were 0.01 and 0.22 per cent, respectively.

The charcoals were spread at the bottom of a wide mouth bottle so as to form a layer about 1 cm thick. The bottle was first evacuated and then connected through a three-way stop-cock to an oxygen cylinder. The gas was introduced gradually until pressure equal to that of the atmosphere was recorded on a manometer connected with the bottle. The charcoal was allowed to remain in contact with oxygen in this manner for about 6 hours. The pressure of oxygen was maintained constant throughout by letting in more oxygen if and when found necessary. The bottle was occasionally shaken by hand in order to expose fresh surface to oxygen. The charcoals have been referred to as "original" samples.

Base-adsorption : The base adsorption by charcoal is almost entirely due to the presence of that type of complex which on decomposition is capable of evolving carbon dioxide. 0.5 g of the sample was mixed with 100 ml of 0.2N barium hydroxide and the suspension shaken mechanically for about 48 hours in an end-to-end shaker. The amount of unused alkali was determined by titrating an aliquot of the char supernatant liquid against a standard acid solution using phenolphthalein as indicator.

Water Isotherms : These have been described in an earlier publication [3].

Calculation of Surface Area : They have been reported in ref. 3.

Treatment of Charcoal with Ammonium Hydroxide : 1 g portion of the charcoal was shaken with 100 ml of ammonium hydroxide of the desired concentration, taken in glass stoppered bottles for the desired period after which the bottles were allowed to stand. The decrease in concentration of ammonium hydroxide was determined by adding a known excess of standard solution of hydrochloric acid to 10 ml of the supernatant liquid and titrating the acid left unreacted against a standard solution of sodium hydroxide using methyl red as the indicator.

---

[3] V. M. Bhatnagar. *Chem. Age* (*India*), **14**, 681 (1963).

In another set of experiments, 2.5 g portions of the charcoal samples were shaken with 250 ml of ammonium hydroxide solution of optimum concentration for the desired period of time. The suspension was filtered and the residue on the filter paper was washed twice with alcohol and then removed on a porous pot. A sample representing about 0.5 – 1.0 g of the material was withdrawn immediately for determining its ammonia content by shaking it with 100 ml of decinormal hydrochloric acid solution for about 24 hours. The decrease in the acid concentration, as determined by titrating an aliquot of the supernatant liquid against standard sodium hydroxide solution using methyl red as the indicator, gave the amount of ammonia contained in the sample. Another sample of charcoal was withdrawn simultaneously for determining its moisture content on drying in an oven maintained at 110° and the necessary correction was applied in the ammonia value. Samples were withdrawn in a similar manner after different intervals of time as the ammonia treated mass dried progressively under the atmospheric conditions and the determinations were made as above. Finally, the mass was allowed to dry in an air oven at 110° for different intervals of time and the ammonia retained by it was determined.

Fixation of Ammonia from Gaseous Phase : 20 g portions of charcoal samples, associated with different amounts of water, were packed in a vertical column in pyrex glass tube (1 inch in diameter and 9 inches length). The charcoal was held in position by cotton plugs. Ammonia gas, prepared by warming liquor ammonia and dried by passing through U-tubes containing fused calcium oxide, was passed through the column for 2 hours. The escaping gas was collected in sulphuric acid.

The ammonia treated samples were then immediately examined for their ammonia and moisture content in the same manner as described above. Similar determinations were made at different stages of drying.

Soils : Three samples of alluvial soils collected from three different localities near Hoshiarpur (a small city in the State of Punjab, India) were taken. They were freed of sand fractions and the clay content (0.002 mm diameter particles) varied from 15.6 to 20.4 per cent. They were rendered base free by leaching with 0.05N hydrochloric acid, followed by washings with distilled water.

The base equivalent of the chloride free samples was determined by shaking 1 g of the sample with 100 ml of 0.05N barium hydroxide solution for about 24 hours and titrating an aliquot of the clear supernatant solution against a standard acid solution, as was done in case of charcoals.

Electrometric Titration Curves of Soils with Charcoals : To 1 g portion of the soils contained in 2 oz. pyrex bottles increasing amounts of charcoal were added and 20 ml. of distilled water were added in each case. The suspensions were shaken mechanically for about 48 hours after which the pH values were determined using a cambridge glass electrode pH meter in conjunction with a saturated calomel half cell.

RESULTS AND DISCUSSION

The relevant data for the fixation of ammonia by sugar charcoal when shaken with different concentrations of ammonium hydroxide solution for 24 hours is given in Table 1. It is seen, in the first instance, that the adsorption goes on increasing with increase in the concentration of the solution. This is brought out more clearly in Fig. 1 in which the magnitude of adsorption has been plotted against the initial concentration of the solution. A parabolic trend, as expected in such processes, is evident up to 0.4N concentration. Any further increase in the concentration has no effect. It appears, therefore, that charcoal has a certain maximum ammonia adsorption value. As such it cannot take up any more ammonia

Table 1

Effect of Concentration of Ammonium Hydroxide on the Adsorption of Ammonia by Sugar Charcoal

Concentration of Ammonium Hydroxide (N)	Ammonia Adsorbed (m.e./100 g)
0.035	177.8
0.078	233.3
0.194	322.2
0.409	354.5
0.499	354.5
0.729	354.5

Amount of charcoal taken . . . . 1 g
Amount of ammonium hydroxide solution taken in each bottle . . . . 100 ml of different concentration
Time of shaking . . . . 24 hours

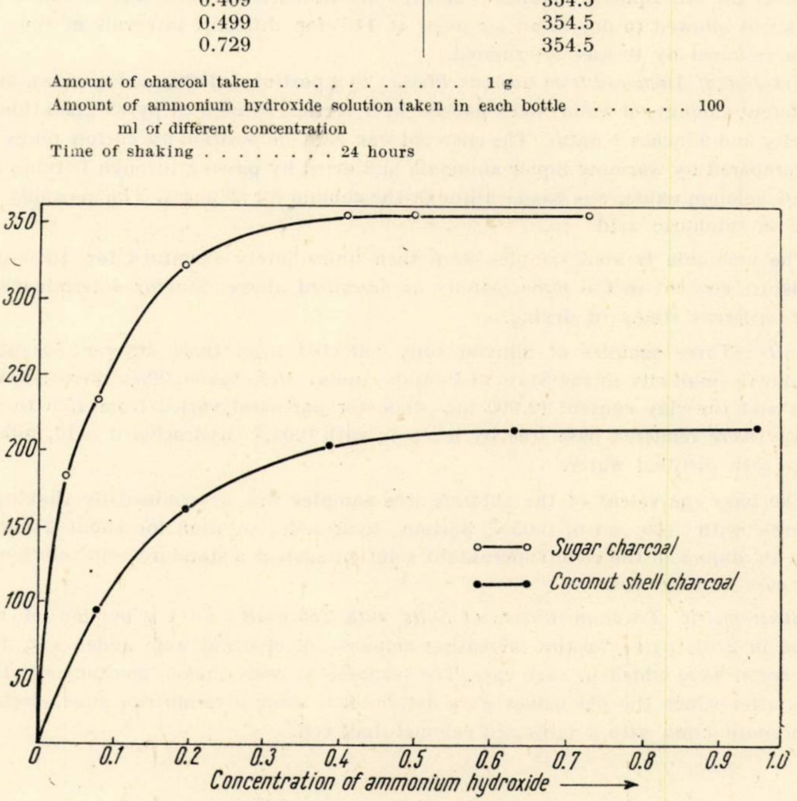


Fig. 1. — Effect of concentration of ammonium hydroxide on the adsorption of ammonia by sugar and coconut shell charcoals.

whatever be the further increase in the concentration. In all subsequent experiments, the concentration of ammonia solution was fixed as 0.4N.

Considering the results of ammonia fixation on shaking 1 g portions of sugar charcoal with 0.4N ammonia solution for different intervals of time recorded in Table 2, it is seen that the reaction is quite vigorous in the initial stages since 286.8 milli-equivalents of ammonia are adsorbed per 100 g charcoal within 15 minutes interval. This value represents nearly 85 per cent of the maximum adsorption for which shaking should be continued for at least 2 hours. It appears that the interaction of ammonia with charcoal progresses at a fairly rapid rate and the state of equilibrium is attained within a brief interval of 2 hours.

Table 2

Effect of Time of Shaking Sugar Charcoal with 0.4N Ammonia Solution

Time of shaking	Ammonia adsorbed (m.e./100 g)
15 minutes	286.80
30 minutes	319.70
1 hour	336.08
2 hours	344.20
4 hours	344.20

The barium hydroxide and sodium hydroxide values of these charcoals were determined by shaking 1 g of charcoal with 100 ml of 0.2N solution of these alkalies for 48 hours. The values obtained were 658.8 and 664.3 milli-equivalents per 100 g, respectively (Table 3). These values which are quite close to each other are almost double of the ammonia value. Thus the capacity of charcoal to take ammonia is only half as much as its capacity to take up barium hydroxide and sodium hydroxide. The lower value for ammonia adsorption is evidently due to the fact that ammonia is a much weaker base than barium hydroxide or sodium hydroxide.

Table 3

Amounts of Barium Hydroxide and Sodium Hydroxide Neutralized by Sugar and Coconut Shell Charcoals together with the Amounts of CO_2 evolved on Evacuating Charcoals at 1200°

Sample	Amount of $Ba(OH)_2$ neutralized (m.e./100g)	Amount of NaOH neutralized (m.e./100 g)	CO_2 evolved on evacuation at 1200° (m.e./100 g)
Sugar Charcoal	658.8	664.3	667.0
Coconut Shell Charcoal	363.7	368.6	372.6

The results of similar experiments with coconut shell charcoal are recorded in Tables 4 and 5. The maximum values are now much less than those obtained with sugar charcoal. The differences in values is probably due to the differences in surface areas of these materials (Tables A and B in reference 3). But this is not the only reason since the ammonia values (344.2 : 195.8) are not in the ratio of their surface areas (468.97 : 342.025). As described earlier, [1,2] the capacity of charcoal to react with alkalies depends upon the amount of CO_2-complex contained in it. The CO_2-contents of sugar and coconut shell charcoal as determined by the analysis of gases evolved on evacuating the samples at 1200° were found to be 667.0 and 372.6 milli-equivalents, respectively (Table 3). It is seen that the ratio of ammonia values is nearer to the ratio of the CO_2-contents than to surface areas. It is also seen that coconut shell charcoal requires a slightly higher concentration of ammonia for equilibrium than sugar charcoal. This is probably due to coconut shell charcoal weaker acidoid nature on account of lower CO_2-content.

Table 4

Effect of Concentration of Ammonium Hydroxide on the Adsorption of Ammonia by Coconut Shell Charcoal

Concentration of NH_4OH used (N)	Adsorbed Ammonia (m.e./100g)
0.0587	94.8
0.1960	160.2
0.3860	203.3
0.6337	213.6
0.9420	213.6
1.2230	213.6

Amount of charcoal taken	1 g
Volume of ammonium hydroxide added in each bottle	100 ml of different concentrations
Time of shaking	24 hours

Table 5

Effect of Time in case of Shaking Coconut Shell Charcoal with Ammonia Solution

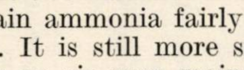
Time of shaking	Adsorbed Ammonia (m.e./100 g)
15 minutes	106.8
30 minutes	142.4
1 hour	186.9
2 hours	195.8
4 hours	195.8

The fixation of ammonia by charcoal, apart from being due to CO_2-complex, may also be partly connected with the amount of moisture contained in the charcoal. In order to verify this, the charcoal suspension left after the reaction in each case was filtered and the charcoal was washed twice with alcohol and then placed in shallow dishes and allowed to dry gradually in air. The moisture and ammonia contents of the samples were determined at different stages of drying in the manner already described. The relevant data for both varieties of charcoal are given in Table 6. It is seen that charcoal can fix appreciable amounts of ammonia. Sugar charcoal has a greater capacity than coconut shell charcoal to fix ammonia, as already mentioned. It is seen that sugar charcoal when still wet and associated with nearly 100 per cent water retains 346.8 m.e. NH_3/100 g., a value almost identical with the amount removed by it from ammonia solution. This value corresponds to about 5 per cent of nitrogen per 100 g charcoal. The amount of ammonia, however, goes on decreasing on continued exposure to dry air along with a corresponding decrease in the moisture content of the charcoal. All the same, when all visible water had disappeared and only hygroscopic moisture to the extent of about 29 and 24 per cent, respectively, had been left behind, the ammonia retained was of a fairly high magnitude, the values being 250.0 and 126.5 m.e. NH_3/100 g, for the two varieties of charcoal, respectively. This shows that charcoal can retain ammonia fairly firmly. Evidently, this is due to its acidoid character. It is still more significant to observe that even on drying the sample in an air oven maintained at 110° for 2 hours, 85.6 and 30.05 milli-equivalents of ammonia could still be retained by the charcoals, although they had lost almost completely even the hygroscopic moisture. The amount of ammonia persists even on drying for 8—12 hours although there is a progressive decrease in its amount. The retention of appreaciable amounts of ammonia in the absence of water is evidently due to the existence of ammonia salt of charcoal acidoid which may be written tentatively as,

Table 6

Fixation of ammonia from solution phase by sugar and coconut shell charcoals

Description of the sample		Amount of ammonia fixed by charcoal, when associated with different amounts of moisture : (m.e./100 g)				Amount of ammonia retained when dried at 110° for :				
						2 hrs.	4 hrs.	8 hrs.	12 hrs.	24 hrs.
Sugar charcoal	Amount fixed	346.8	328.5	309.8	250.0	85.6	61.2	56.1	40.8	nil
	Moisture content	98.6	64.3	52.1	29.2	nil	nil	nil	nil	nil
Coconut shell charcoal	Amount fixed	161.2	143.3	133.1	126.5	30.46	27.08	6.77	nil	—
	Moisture content	66.7	46.4	43.9	23.6	nil	nil	nil	nil	—



such a salt is only feebly stable like other salts of ammonia with weak acids.

Fixation of Ammonia from Gaseous Phase: The results of the fixation of ammonia from gaseous phase by the two samples of charcoals are recorded in Tables 7 and 8. The samples were oven-dried at 110° for about

Table 7

Fixation of ammonia from the gaseous phase by sugar charcoal associated with varying amounts of free water before and after exposure to air and drying at 110°

	Before exposure		Exposed to air for 2 hrs.		Exposed to air for 4 hrs.		Exposed to air for 8 hrs.		Exposed to air for 24 hrs.		Oven dried at 110° for 2 hrs.	
S.No.	water content (loss in wt. at 110°) (%)	NH_4 fixed (m.e./100 g) on oven dry basis	water content (loss in wt. at 110° (%)	NH_4 fixed (m.e./100 g) on oven dry basis	water content (loss in wt. at 110°) (%)	NH_4 fixed (m.e./100 g) on oven dry basis	water content (loss in wt. at 110°) (%)	NH_4 fixed (m.e./100 g) on oven dry basis	water content (loss in wt. at 110° (%)	NH_4 fixed (m.e./100 g) on oven dry basis	water content (loss in wt. at 110°) (%)	NH_4 fixed (m.e./100 g) on oven dry basis
1.	14.28	646.70	11.73	337.54	10.62	328.73	9.89	284.70	7.75	238.09	nil	97.2
2.	25.00	691.25	23.15	395.30	21.51	338.27	19.19	304.17	8.81	239.80	nil	98.6
3.	51.97	753.50	44.50	413.25	40.86	361.60	—	—	32.10	288.20	nil	95.6
4.	83.15	1 158.8	74.22	477.60	67.22	371.70	62.80	339.90	47.06	295.70	nil	100.6
5.	100.00	1 746.5	91.57	543.10	83.15	375.00	74.82	348.00	56.50	300.10	—	—
6.	174.40	1 886.5	155.10	750.76	150.62	546.38	142.71	436.53	71.82	302.60	nil	98.1

Table 8

Fixation of ammonia from the gaseous phase by coconut shell charcoal associated with varying amounts of free water before and after exposure to air and drying at 110°

	Before exposure		Exposed to air for 2 hrs.		Exposed to air for 4 hrs.		Exposed to air for 8 hrs.		Exposed to air for 24 hrs.		Oven dried at 110° for 2 hrs.	
S.No.	water content (loss in wt. at 110°) (%)	NH_4 fixed (m.e./100 g) on oven dry basis	water content (loss in wt. at 110°) (%)	NH_4 fixed (m.e./100 g) on oven dry basis	water content (loss in wt. at 110°) (%)	NH_4 fixed (m.e./100 g) on oven dry basis	water content (loss in wt. at 110°) (%)	NH_4 fixed (m.e./100 g) oven dry basis	water content (loss in wt. at 110°) (%)	NH_4 fixed (m.e./100 g) on oven dry basis	water content (loss in wt. at 110°) (%)	NH_4 fixed (m.e./100 g) on oven dry basis
1	9.29	496.06	6.61	237.20	6.27	203.35	6.15	179.5	5.38	135.36	nil	40.39
2	18.20	557.56	13.89	251.14	12.85	210.94	12.48	180.81	12.30	137.23	nil	42.62
3	79.20	1022.32	—	—	55.88	267.29	49.58	194.23	27.08	140.00	nil	43.35

2 hours in the first experiment and wetted with increasing amounts of moisture in subsequent experiments. The amount of water and ammonia retained after different intervals of time are included in these Tables. It is seen, that the amount of ammonia adsorbed by charcoal is much

higher now than that taken up by it from the solution phase. The values for sugar and coconut shell charcoals are 646.7 and 496.06 milli-equivalents per 100 g as compared to 346.8 and 161.2 when the adsorption was determined from the solution phase. As the amount of water added to charcoal increases, the ammonia value also increases correspondingly. It is interesting to note that when sugar charcoal contains an equal weight of water, it can remove 1746 m.e. NH_3/100 g of dry charcoal. This is evidently due to the solubility of gas in water.

On exposure to air, however, all the samples lose ammonia along with the loss of moisture. The amounts of ammonia retained by the samples of sugar charcoal, initially associated with varying amounts of water, are plotted against the time of exposure to air in Fig. 2. It is seen that differences, although larger in the beginning tend to narrow down with time.

It is also evident that wet charcoal enriched with ammonia can be usefully employed to wet soils. This would amount to applying a richer dose of ammonia to soils.

On drying at 110° for 2 hours, it is noticed that all the samples of sugar charcoal retained the same amount of ammonia irrespective of their initial moisture content. The average values for sugar and coconut shell charcoals were 98.16 and 42.28, respectively. These values are only slightly higher than those obtained when the adsorption of ammonia was allowed to take place from the solution phase (Table 6). The values of ammonia retained by the charcoals under these conditions were 85.6 and 30.46. However, on continued heating at 110° in the oven, there was a gradual decrease in the ammonia content of the charcoal, as shown in Table 9, and on heating for 24 hours, the entire ammonia was stripped off. This is evidently due to the volatility of the ammonium salt of weak acids.

Table 9

Amount of ammonia retained by sugar and coconut shell charcoals on continued drying at 110°

Description of the sample	Amount of ammonia retained by charcoal when dried at 110° for :				
	2 hrs.	4 hrs.	8 hrs.	12 hrs.	24 hrs.
Sugar charcoal (original)	98.10	65.4	49.05	37.8	nil
Coconut charcoal (original)	43.35	30.02	26.68	16.67	nil

Since the amount of ammonia fixed by charcoal from gaseous phase is larger than that fixed from solution phase, this suggests the utility of gaseous ammonia-treated charcoal as a source of nitrogen for soils in preference to that treated with ammonia solution.

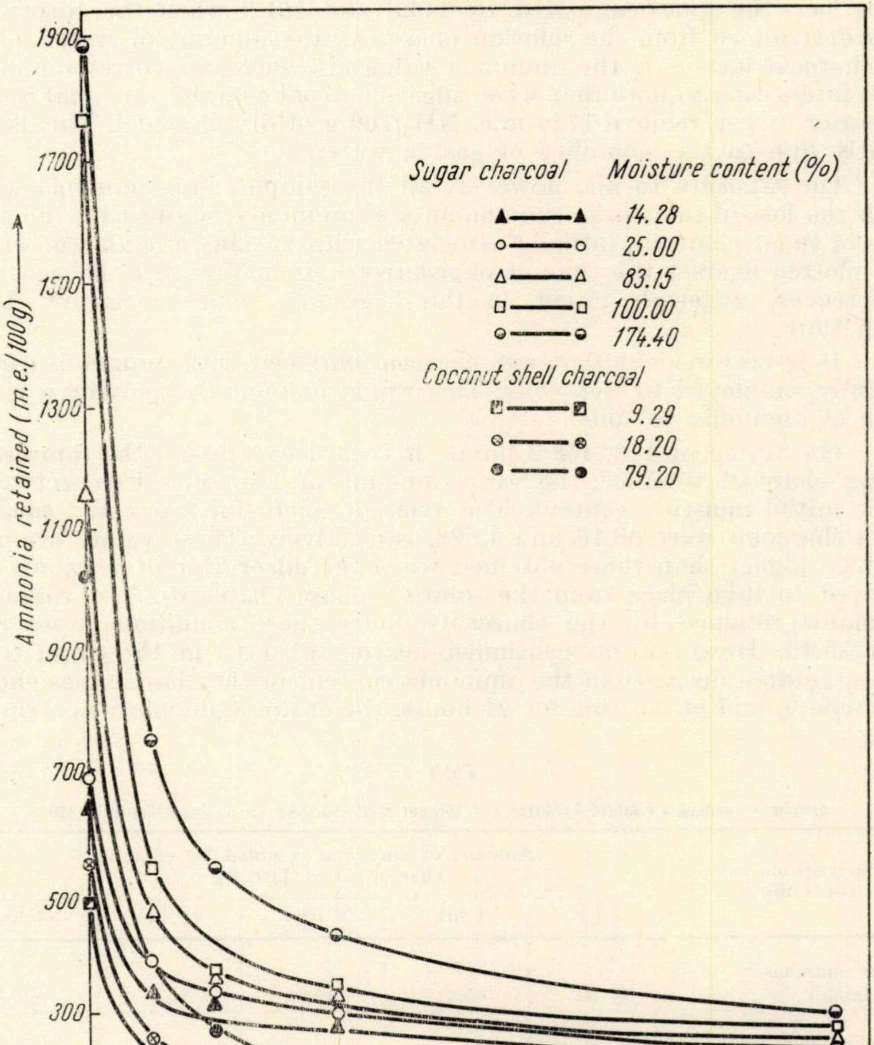


Fig. 2. – Effect of exposing ammonia-treated wet sugar and coconut shell charcoals to air for different intervals of time.

It was also of interest to compare the behaviour of ammonium salts or "saloid" of charcoal acidoid with a few ammonium salts of true acids. For this purpose, 1 g portions of ammonium sulphate, ammonium chloride, and ammonium carbonate, spread on watch glasses, were exposed to air for different intervals of time and the loss in weight was determined in the same manner as in case of similar experiments with ammonia-coated charcoal. The results are recorded in Table 10. It is observed that while there is a little or no loss in weight in the case of ammonium sulphate and ammonium carbonate, there is a loss of weight about 40 per cent after 48 hours in case of ammonium carbonate. It is interesting to note that sugar and coconut shell charcoals lost about 30 and 22 per cent of their ammonia on similar exposure for the same time (Table 6). It may also be mentioned that ammonium carbonate when placed in an air-oven maintained at 110° disappeared altogether within an hour or so. However, as is evident from the data presented in Table 6, charcoal retains appreciable amounts of ammonia when dried in oven even for longer periods. This shows that the forces binding ammonia to charcoal surface are even stronger than those involved in the formation of ammonium carbonate. This is significant in view of the fact that in either case it is the same acid, namely carbonic acid, supposed to be involved in the fixation of ammonia.[4] The reason for the greater stability of the ammonium saloid of charcoal acidoid is very probably due to the fact that the oxygen atoms are more closely bound electrostatically to the carbon surface than they are in carbonic acid, thus making the surface carbonic acid a "stronger acid" than free carbonic acid. When ammonium carbonate is exposed to air, ammonia as well as carbon dioxide volatilize but when ammonia "saloid" is similarly exposed, only ammonia can escape; in this case carbon dioxide is present as a surface compound.

Table 10

Loss in weight of ammonium sulphate, ammonium chloride, and ammonium carbonate when exposed to air for different intervals of time

Description of the sample	Loss in weight when exposed for different intervals of time (g/g)					
	2 hrs.	4 hrs.	8 hrs.	12 hrs.	24 hrs.	48 hrs.
Ammonium sulphate	nil	nil	nil	nil	nil	nil
Ammonium chloride	nil	nil	nil	nil	nil	nil
Ammonium carbonate	0.286	0.332	—	0.341	0.362	0.393

The capacity of oven-dried charcoal to fix and retain ammonia on exposure to air for different intervals of time has been compared with the corresponding values of silica gel, and a H-soil in Table 11. The surface areas of these samples are also recorded in appropriate columns in the same Table. It is seen that the fixation as well as retaining capacity decreases

---

[4] B. R. Puri, G. Singh and L. R. Sharma, *J. Indian Chem. Soc.*, **34**, 367 (1957).

Table 11

Fixation of ammonia gas by oven dried samples of sugar and coconut shell charcoals, silica gel and H-soil

Description of the sample	Surface area (sq. m./g)	Initial moisture content(%)	Amount of ammonia fixed and then retained on exposure to air for different intervals of time									
			No exposure		2 hrs.		4 hrs.		8 hrs.		24 hrs.	
			Ammonia fixed (m.e./100 g)	Amount of exuded water retained	Ammonia retained (m.e./100 g)	Amount of exuded water retained	Ammonia retained (m.e./ 100 g)	Amount of exuded water retained	Ammonia retained (m.e./ 100 g)	Amount of exuded water retained	Ammonia retained (m.e./ 100 g)	Amount of exuded water retained
Sugar charcoal	468.97	nil	646.70	14.28	337.54	11.73	328.73	10.62	284.7	9.89	238.90	7.75
Coconut shell charcoal	342.02	nil	496.06	9.29	237.20	6.61	203.35	6.27	179.50	6.15	135.36	5.38
Silica gel	456.62	nil	286.80	6.61	148.56	5.82	132.82	3.19	107.89	2.44	83.41	1.93
H-soil	30.03	nil	35.29	nil	20.48	nil	11.76	nil	11.26	nil	nil	nil

in the order: sugar charcoal, coconut shell charcoal, silica gel, and H-soil. The fixation capacities of sugar and coconut shell charcoals are in proportion to their CO_2-contents as already mentioned. The fixation capacity of silica gel is considerably less although its surface area is considerably greater than that of coconut shell charcoal and almost equal to that of sugar charcoal. The reason for the lower value obtained in the case of silica gel appears to be due to the difference in the molecular dimensions of silicic acid and carbon dioxide. Since the area occupied by silicic acid molecule is larger, the number of silicic acid molecules per unit surface will be comparatively smaller than that of carbon dioxide molecule. Therefore, the acidity of silica gel per unit surface should be less than that of sugar charcoal as is actually the case. In this case, it may be noted that the ratio of ammonia absorption and ammonia retention capacities of silica gel and sugar charcoal under similar conditions of experiments is about 2.5 while the inverse ratio of the molecular areas of silicic acid and carbon dioxide is about 1.93. This discrepancy indicates that a greater fraction of the charcoal surface is covered by carbon dioxide molecules than that of silica gel, covered by silicic acid molecules. This is probably due to greater hydration of silica gel. The lower value of H-soil is evidently due to its lower surface area.

A very interesting observation was made while carrying out experiments on the fixation of ammonia gas on charcoals and silica gel. Initially, these samples had been completely dried at 110°. On passing ammonia, some water appeared on the surface of charcoals and silica gel but not on H-soil. The amount of this water, as given in column 4 (Table 11) was about 14 per cent, 9 per cent, and 6.6 per cent in the case of sugar charcoal, coconut shell charcoal, and silica gel, respectively. This can be explained as due to the rise in temperature of the samples, caused by the liberation of the neutralization heat of these acidoids by ammonia. It can be easily shown by calculations that the temperature of these materials will rise considerably above 100° on acount of heat evolved during the neutralization process. In the case of soil, as the value of ammonia fixation is rather small on account of its low surface area, the heat evolved during the fixation of ammonia must be small and consequently the rise of temperature is not high enough to cause the elimination of hydration water. It is also evident, from the data presented in Table 11, that the water exuded out of these gels as a result of ammonia fixation slowly volatilized on continued exposure to air.

Transference of Ammonia from Charcoal to Soil. In order to study the tranference of ammonium ions from ammonium charcoal to H-soil, electrometric titrations were carried out in the manner described already. The results are recorded in Table 12. It is seen that the pH value goes on rising on the addition of increasing amounts of the charcoal, as expected. However, there are no points of inflection as are generally obtained when soils are titrated against alkalies, like sodium hydroxide and potassium hydroxide.

Table 12

Titration curves of H-soils (S_1, S_2, S_3) with NH_4-sugar charcoal

S.No.	Amount of charcoal added to the soil (g/g)	pH value of the mixture of charcoal with:		
		S_1	S_2	S_3
1	0.00	3.60	3.70	3.90
2	0.05	4.38	4.50	5.15
3	0.10	5.42	5.60	6.00
4	0.15	6.05	6.15	6.30
5	0.20	6.40	6.44	6.46
6	0.25	6.46	6.60	6.72
7	0.30	6.70	6.60	6.82
8	0.40	6.75	6.70	6.90
9	0.50	6.80	6.70	7.00

Amount of NH_3 present in charcoal on:
over drv basis = 199.5 m.e./100 g
pH of NH_4-sugar charcoal = 7.23

The curves appear to consist of three parts, as shown in Fig. 3. It is evident that the steepness of the curves goes on decreasing as we move from the first part to the third. In the third part, the curve tends to become asymptotic to the charcoal axis. This is marked by the point R on the curve. The amount of charcoal corresponding to this point in the case of each soil is given in Table 13. The amount of charcoal required theoretically for the completion of the reaction depends upon the amounts of cations held on each surface and is represented by the equation:

$$\underset{NH_4}{C_+} + \underset{H}{S_+} \longrightarrow \underset{H}{C_+} + \underset{NH_4}{S_+}$$

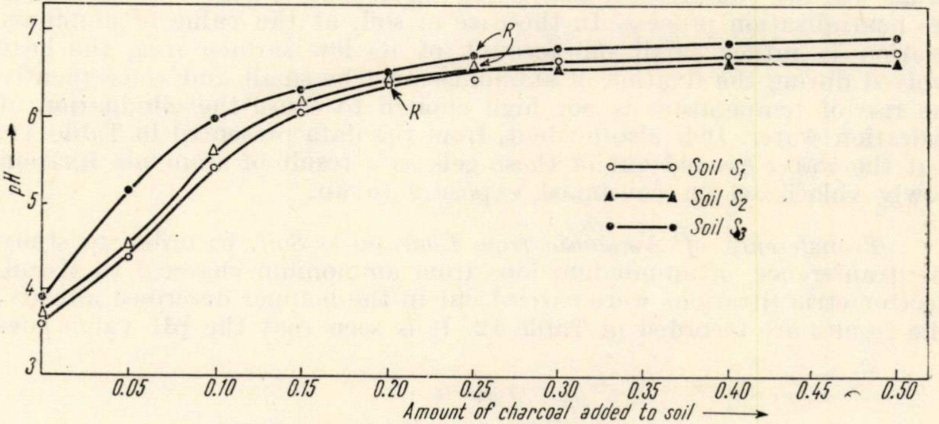


Fig. 3. — Titration curves of H-soils (S_1', S_2 and S_3) with NH_4-sugar charcoal

Table 13

Interaction of NH_4-sugar charcoals with H-soils

S.No.	Reactants		Amount of charcoal required to complete the reaction (g/100 g)	
	Charcoal	Soils	From titration curves	Calculation
1	NH_4-sugar	$H-S_1$	20.0	20.05
2	NH_4-sugar	$H-S_2$	25.1	25.06
3	NH_4-sugar	$N-S_3$	24.9	25.06

It is also included in the same Table 13 and seems to be fairly close to the value determined from the titration curve. The calculations may be explained by reference to one case. The acid soil S_2, for instance, had base-equivalent value of 50 m.e./100 g or 0.5 m.e./g. The ammonium sugar charcoal had 1.995 m.e./g of ammonia. Evidently, for the complete exchange of H-ions on soil by NH_4-ions of charcoal, the amount of charcoal required would be 0.5/1.995 or 0.2506 per g of the soil, or 25.06 g/100 g of soil. It is clear, therefore, that the interaction between ammonium charcoal and acid soil takes place almost to completion, provided the two are shaken together in a water suspension for a sufficiently long time. However, it is seen that ammonium charcoal cannot raise the pH of the soil to any appreaciable extent. The reason evidently lies in the fact that ammonium hydroxide is a very weak base. The pH value of the charcoal itself containing these ions does not go beyond 7.

It is thus obvious that ammonium ions can be transfered from the charcoal surface to the soil surface. In order to see whether the NH_4 can undergo transformation into nitrates, 700 g of H-soil (S_2) were mixed with 70 g of ammonium sugar charcoal. The mixture was placed in a pot forming a layer about 5 inches thick. The pot was watered occasionally to keep the mass wet and placed outside in the lawn. Samples were withdrawn from about the middle of the mass after different days and the pH values determined in the usual way. The results are listed in Table 14. It can be seen that the pH of the mixture remains almost the same even after 30 days. Charcoal and soil were then separated from one another by taking advantage of the difference in their densities. The mixture was first dried at 110° in an electric oven and was suspended in methyl alcohol (density 2.2) when heavier soil particles (density about 2.6) settled and lighter charcoal particles (density about 1.5) remained floating. The amount of nitrogen actually introduced into the soil complex in the form of NH_4 as well as NO_3^- ions was then determined by direct Kjeldahlization and on reducing with Devarda's alloy, respectively. It is seen that almost 50 per cent of the NH_4^+ gets transformed into the NO_3^- ions (Table 15).

Table 14

Interaction of ammonium sugar charcoal with H—S_2 in pot

Composition of the pot	pH value of the mixture after:			
	5 days	12 days	21 days	30 days
H-soil = 700 g	3.45	3.34	3.47	3.52
H-soil = 700 g NH_4-sugar = 70 g	6.23	6.20	6.40	6.40

Table 15

Amount of exchangeable NH_4^+ and NO_3^- present in the soils separated from NH_4–sugar charcoal after 30 days of reaction

Amount of exchangeable NH_4^+ (m.e./100 g)	Amount of NO_3^- formed by the oxidation of NH_4^+ (m.e./100 g)
24.75	12.41

It is evident from the data presented in this paper that charcoal can fix considerable quantities of ammonia, the ammonium ions can be transfered from the charcoal surface to the soil surface and can undergo transformation into NO_3^- ions, thus suggesting the possibility of using ammonia treated charcoals as a source of nitrogen to soils in preference to ammonium sulphate, the continued use of which results in the acid soils. Charcoals, being colloidal in nature, may have other beneficial effects on the soil properties, e.g., increase in maximum and minimum temperatures attained by the soil, salt retention and moisture retention capacities of soils.

ACKNOWLEDGMENTS. — I am indebted to Prof. B. R. Puri and Dr. O. P Mahajan.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 607–619 (1966)

L'ABSORPTION DANS LES COLONNES PULSÉES

EM. A. BRATU et RADU Z. TUDOSE

Institut Polytechnique de Bucarest ,,Gh. Gheorghiu-Dej" et Institut Polytechnique de Jassy,
Facultés de Chimie Industrielle

Reçu le 3 avril 1965

Ce travail représente une étude expérimentale des conditions d'absorption dans une colonne pulsée, à remplissage. A cette fin on a étudié, dans le système air-ammoniac-eau, l'influence de l'amplitude et de la fréquence des pulsations pour divers régimes d'écoulement de la phase liquide et de la phase gazeuse. On a obtenu des augmentations de plus de deux fois du coefficient total d'absorption.

Une des directions actuelles de la recherche et des réalisations du génie chimique est l'intensification des processus physiques, surtout des processus de transfert. Parmi les procédés utilisés pour l'intensification des processus de transfert de chaleur et de masse avec application dans la pratique industrielle, on peut compter celui qui utilise la pulsation d'une phase ou la vibration de l'appareil.

L'extraction liquide-liquide se limitait, dans l'industrie, à des séparations qui nécessitaient un nombre réduit d'unités théoriques de contact. La création de l'industrie de l'énergie nucléaire et d'autres industries nouvelles a rendu nécessaires des appareils à grand nombre d'unités de contact. A cette fin il était nécessaire de trouver certaines méthodes d'intensification du processus d'extraction en vue de la réduction de la longueur de l'unité de transfert. Ce qui a été réalisé dans les colonnes d'extraction pulsées.

Depuis la conception des colonnes pulsées, en 1935, jusqu'à leur application dans l'industrie de l'énergie atomique, en 1949, de grands efforts expérimentaux ont été faits, spécialement en vue de l'évaluation des performances de ce nouveau type de colonne. A partir de 1949 et tout spécialement les dernières années, ont paru des études fondamentales s'occupant du mécanisme de l'intensification du processus d'extraction par pulsation. [1–4]

---

[1] R. SAINT-JAMES et G. P. GRAHAM, *Génie chim.*, **86**, 1 (1961).

[2] V. N. DORONIN, N. M. JAVORONKOV et A. M. NIKOLAEV, *Khim. Mashinostr.*, **5**, 21 (1962).

[3] G. A. SEHMEL et A. L. BABB, *Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.*, **2**, 38 (1963).

[4] L. D. SMOOT et A. L. BABB, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **1**, 93 (1962).

L'utilisation, couronnée de succès, dans la pratique industrielle des pulsations comme procédé d'intensification de l'extraction liquide-liquide, a engendré l'idée d'étendre ce procédé à d'autres opérations. On a entrepris un grand nombre d'études se rattachant à l'utilisation des pulsations ou des vibrations dans le processus de combustion et de transfert de chaleur,[5-8] études dont les résultats ont été immédiatement mis en pratique.

Lemlich, étudiant l'influence des vibrations dans la convection libre,[9] a obtenu des intensifications de 300 %, et dans la convection forcée[10] il a obtenu des intensifications comprises entre 27 et 51 %, en fonction du régime d'écoulement de la phase pulsée. On a étudié, dans le processus d'ébullition, l'influence des vibrations soniques,[11] et on a obtenu, pour l'eau, des augmentations du coefficient partiel de transfert de chaleur de plus de 500 %, au cas où l'eau n'était pas chauffée jusqu'à ébullition, et de 72 % dans les conditions d'ébullition.

De remarquables résultats ont été obtenus par Kalashnikov,[8] avec des échangeurs de chaleur à vibration. En travaillant avec des produits pétroliers (huiles minérales et mazout), il a obtenu des coefficients totaux de transmission de la chaleur 24 fois plus grands que ceux obtenus dans de conditions semblables, mais sans la vibration de l'appareil.

Thompson et Sutherland[12] ont étudié l'effet des ultrasons sur le processus d'extraction solide-liquide et ont obtenu des augmentations de l'efficacité d'extraction de 2,7 fois supérieures.

L'énergie sonique utilisée dans le processus de fluidisation des petites particules qui ne «coulent» pas[13] conduit à l'homogénéisation de la couche et à l'élimination des canalisations, des pistonnages et des stagnations. A l'aide de disques à vibration n, perforés, plongés dans la couche rendue fluide, on a obtenu des accroissements du coefficient total de transmission de la chaleur de plus de 1,5 fois, par rapport aux conditions habituelles de fluidisation. [14]

Au cours des essais de séchage de certains matériaux granulaires, sur un dispositiv vibrant, on a obtenu des accroissements de l'intensité moyenne de séchage de 2 ou même de 3 fois supérieurs. [15]

---

[5] W. Linke et W. Hufschmidt, *Chem. Ing. Tech.*, **30**, 159 (1958).

[6] G. Franke, « Wärmeübergang und Geschwindigkeitsverlauf bei pulsierender Rohrströmung », Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen, 1960, (thèse).

[7] N. V. Kalashnikov et V. I. Chernikin, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **II 9**, 735 (1958).

[8] N. V. Kalashnikov et V. I. Chernikin, « Vibropodogrev viazkih nefteprodouktov », Gostoptehizdat, 1961.

[9] R. Lemlich, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1175 (1955).

[10] R. Lemlich et H. W. U. Chung-Kong, *Amer. Inst. Chem. Engineers J.*, **7**, 102 (1961).

[11] J. H. Gibbons et G. Houghton, *Chem. Eng. Sci.*, **15**, 146 (1961).

[12] D. Thompson et D. G. Sutherland, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1167 (1955).

[13] R. D. Morse, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1170 (1955).

[14] T. M. Reed et M. R. Fenke, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 275 (1955).

[15] I. Shneller, « Voprosy v oblasti teplo- i massoobmena, reshaëmyie v gosudarstvennom issledovatelskom institute teplotehniki (Cehoslovakia), Teplo- i massoperehos, Tom II, Minsk, 1962, p. 161.

On a obtenu, à l'aide d'un champ vibrant, d'importantes activations du processus tinctorial,[16] ce qui peut conduire, dans la pratique, au raccourcissement du temps de teinture ainsi qu'à une meilleure pénétration du colorant dans la fibre.

On a étudié en outre l'influence des pulsations et des vibrations sur les processus de sublimation[17, 18] et de solvatation de certains sels,[19] en obtenant d'importantes intensifications.

Les études les plus récentes, traitant de l'utilisation des pulsations pour l'intensification de certains processus, se rapportent à l'absorption. Les premiers travaux ont étudié l'influence des pulsations créées dans la phase liquide sur l'absorption du bioxyde de carbone par barbotage.[20, 21] Karbaum et Houghton[21] ont entrepris une étude expérimentale détaillée de ce processus. Ils ont obtenu des augmentations du coefficient total d'absorption, pour le bioxyde de carbone, de plus de 70%.

Dans une autre catégorie d'études, les pulsations ont été appliquées dans la phase gazeuse.[22–25] Les recherches ont été entreprises dans les systèmes air-ammoniac-eau et air-bioxyde de carbone-eau. L'absorption se produisait dans une pellicule d'eau s'écoulant sur une paroi verticale. On a utilisé des pulsations de fréquences comprises entre 0 et 20 Hz et des amplitudes des pulsations de 0,05 jusqu'à 0,15 m. L'écoulement des deux phases était caractérisé par : $120 < Re_l < 2100$ pour la phase liquide et $320 < Re_g < 1300$ pour la phase gazeuse. Les coefficients partiels d'absorption des deux phases ont été déterminés par absorption de l'ammoniac pur et du bioxyde de carbone pur dans l'eau. L'intensification maximum obtenue a conduit à une augmentation du coefficient total d'absorption de 3,1 fois.

L'intensification de l'absorption est fonction de l'amplitude et de la fréquence des pulsations. En fonction de la fréquence, l'absorption présente un maximum pour la fréquence de 9,3 Hz.

Le coefficient total d'absorption, pour l'absorption pulsée, dans le domaine $Re_l < 1700$, dépend dans une mesure très réduite de la valeur du nombre de Reynolds, et dans le domaine $Re_l > 1700$, le coefficient d'absorption croît en même temps que la valeur du nombre de Reynolds. A mesure que le nombre de Reynolds croît dans la phase gazeuse, on observe une baisse du degré d'intensification, défini par le rapport des coefficients d'absorption, avec et sans pulsation. En déterminant les coefficients partiels d'absorption de la phase liquide pour des gaz difficilement solubles (CO_2) et facilement solubles (NH_3), on a pu conclure que les pulsations créées dans la phase gazeuse agissent également sur la phase liquide, conduisant à d'importantes augmentations des coefficients partiels.

---

[16] M. Grindea et F. Vălu, *Bul. Inst. Politeh. Iaşi*, S. n. **VI (X)**, 423 (1960).

[17] S. Bretsznajder et M. Jaszczak-Skorupska, *Bull. Acad. polon. Sci., Ser. Sci. chim. Géol. Géogr.*, **VII**, 569 (1959).

[18] R. Lemlich et M. R. Levy, *Amer. Inst. Chem. Engineers J.*, **7**, 240 (1961).

[19] I. I. Paleev, B. D. Katznelson et A. A. Tarakanovski, *Teploenerg.*, **10**, 71 (1963).

[20] S. Bretsznajder et W. Pasiuk, *Bull. Acad. polon. Sci., Ser. Sci. chim. Géol. Géogr.*, **7**, 591 (1959).

[21] K. L. Karbaum et G. Houghton, *J. Appl. Chem.*, **12**, 234 (1962).

[22] R. Z. Tudose, *Rev. Chim. (Bucureşti)*, **13**, 425 (1962).

[23] R. Z. Tudose, *Studii Cercetări Şti., Chim. Fil. Iaşi*, **13**, 319 (1962).

[24] R. Z. Tudose, *Bul. Inst. Politeh. Iaşi*, N. s., **9**, 163 (1963).

[25] R. Z. Tudose, *Studii Cercetări Şti., Chim. Fil. Iaşi*, **14**, (1963).

Le présent travail constitue une étude expérimentale des facteurs qui influent sur l'absorption pulsée dans la colonne à remplissage.

DESCRIPTION DE L'INSTALLATION ET DU PROCÉDÉ EXPÉRIMENTAL

Les essais ont été entrepris dans le système air-ammoniac-eau. Les deux fluides — liquide et gaz — ont parcouru les circuits suivants : L'eau distillée du réservoir *1*,— figure 1—, passait par le récipient de niveau constant *2* et le rotamètre *3*, arrivant au sommet de la colonne d'absorption *4*, d'où elle était répandue à l'aide d'une douche. L'air était envoyé par

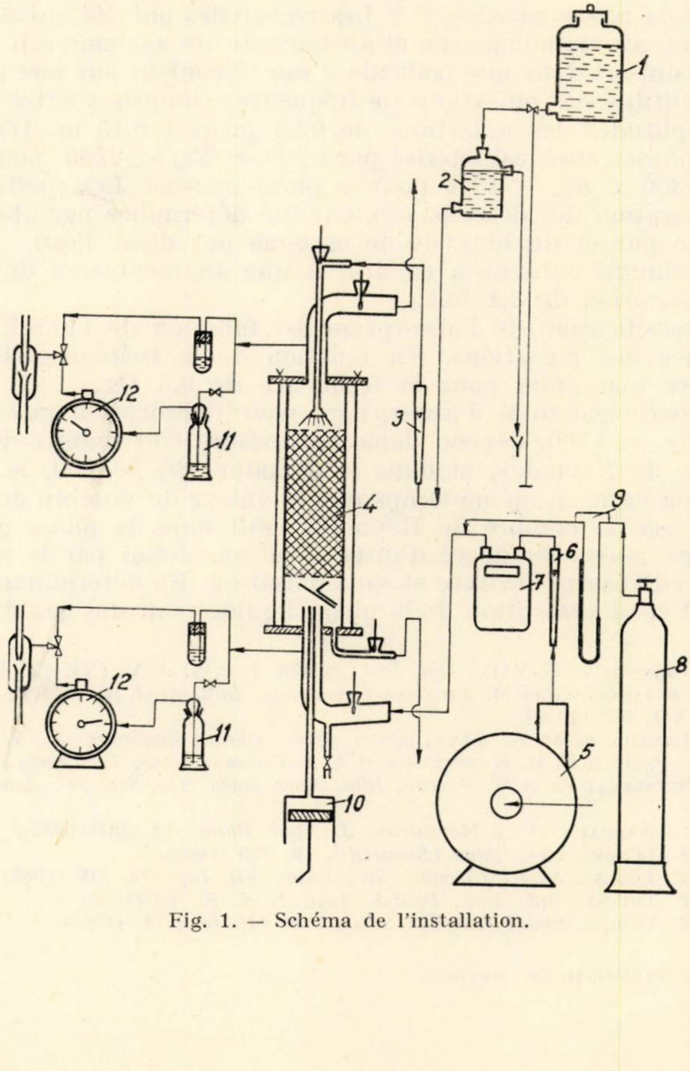


Fig. 1. — Schéma de l'installation.

le ventilateur *5* à travers le rotamètre *6* et le compteur sec *7*, à la base de la colonne. A la sortie du compteur on a injecté, de la bouteille *8*, dans le conduit d'air, la quantité d'ammoniac nécessaire pour obtenir la concentration de 4,5 g ammoniac/m^3 air. La quantité d'ammoniac a été mesurée à l'aide du débitmètre *9*. L'injection de l'ammoniac a été faite à l'aide d'une tuyère, dans l'axe du tuyau, à une distance suffisamment grande de l'entrée de la colonne pour réaliser l'homogénéisation du mélange.

Les pulsations ont été créées, dans la phase gazeuse, à l'aide d'une pompe à piston sans soupapes, *10*.

La colonne d'absorption était constituée d'un cylindre en verre, ayant le diamètre intérieur de 80 mm et la longueur de 420 mm (figure 2).

A l'intérieur, une grille soutenait la couche de remplissage, de 240 mm d'épaisseur. Comme remplissage on a utilisé des anneaux céramiques Raschig de 11 · 10,5 · 2,5 mm, ayant une surface spécifique de 415 m^2/mc et une fraction de volume libre de 0,596 mc/mc. On a introduit dans la colonne 750 anneaux.

Le mélange gazeux était introduit à la base de la colonne par l'intermédiaire d'un tuyau. Disposé concentriquement à celui-ci, se trouvait le tuyau par lequel étaient transmises les pulsations de la pompe. Pour éviter la pénétration du liquide dans ces tuyaux, on a installé un entonnoir métallique, au-dessous de la grille, à une distance de 30 mm.

L'alimentation à l'eau a été faite à l'extrémité supérieure de la colonne, par une douche qui permettait un arrosage uniforme sur l'entière section de la colonne. Les tuyaux d'entrée et de sortie des deux fluides étaient munis de thermomètres.

Les résultats des expériences ont été exprimés sous la forme des coefficients totaux d'absorption dans les conditions de pulsation, K_p, et sans pulsation, K. On a déterminé, pour le calcul des coefficients totaux d'absorption, les concentrations de l'ammoniac dans la phase gazeuse, à l'entrée et à la sortie de la colonne, ainsi que dans la phase liquide à la sortie de la colonne. La concentration dans la phase liquide a été déterminée pour un nombre plus réduit d'essais, en vue de vérifier les résultats par le bilan de matériaux.

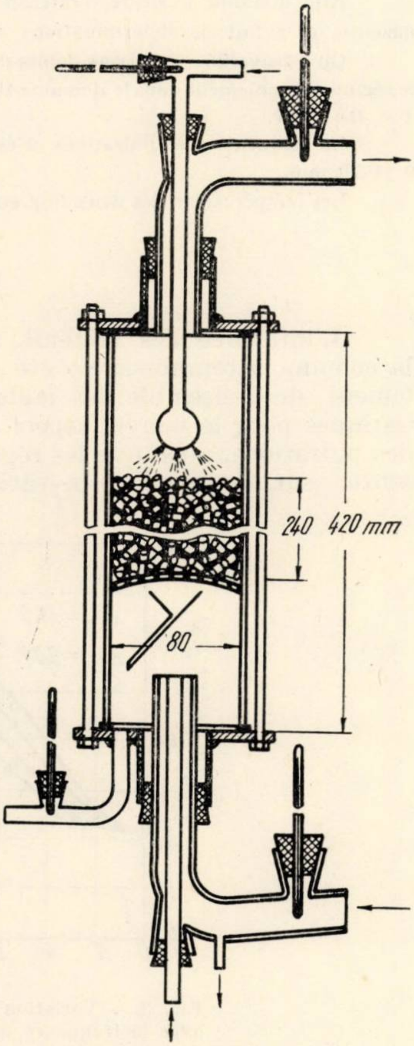


Fig. 2. — Colonne d'absorption.

La concentration de l'ammoniac dans l'air a été déterminée par l'absorption de celui-ci dans un volume connu d'une solution d'acide sulfurique 0,1 ou 0,02 n et le titrage de l'excès par une solution d'hydroxyde de sodium ayant les mêmes normalités. L'analyse de l'ammoniac de l'air a été faite dans des récipients d'absorption, *11*, et la quantité d'air barbotée dans ces récipients a été mesurée par les compteurs, *12*.

Afin d'établir le degré d'intensification de l'absorption par la pulsation de la phase gazeuse, on a fait des déterminations dans les mêmes conditions, avec et sans pulsation.

On a travaillé avec divers débits d'air et d'eau. Pour la phase gazeuse, on a fait varier le régime d'écoulement dans le domaine $16 < Re_g < 70$, et pour la phase liquide dans le domaine $4 < Re_l < 17$.

La fréquence des pulsations a été comprise entre 0 et 20 Hz, et l'amplitude *) entre 9 et 70 mm.

Les températures des deux flux étaient maintenues entre les limites 20 ± 1,8°C.

RÉSULTATS

L'influence des facteurs affectant le processus d'absorption dans la colonne à remplissage a été étudiée sur 135 essais. On a étudié spécialement, de l'ensemble des facteurs déterminants, ceux qui sont caractéristiques pour le nouvel aspect du processus : l'amplitude et la fréquence des pulsations, ainsi que les régimes d'écoulement des phases. On a représenté, sur la figure 3, la variation du coefficient total d'absorption en fonction de la fréquence des pulsations, pour quatre amplitudes différentes. La variation du coefficient total d'absorption avec la fréquence des pulsations présente un maximum pour la fréquence d'environ 7,2 Hz, un minimum pour la fréquence d'environ 10,4 Hz, après quoi suit un nouvel

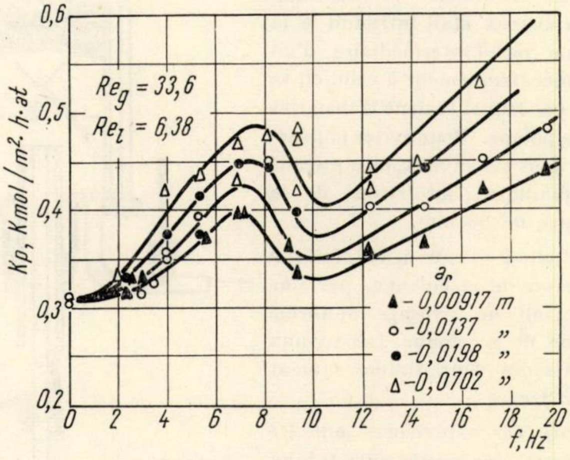


Fig. 3. — Variation du coefficient total d'absorption avec la fréquence des pulsations, pour des amplitudes constantes.

---

*) L'amplitude réelle a_r, définie par l'équation I.

accroissement. Il faut spécifier ici qu'il est nécessaire d'introduire les notions d'amplitude fictive et d'amplitude réelle. L'amplitude fictive a_f est égale au rapport entre le demi-volume décrit par le piston dans une course et la section de la colonne, et l'amplitude réelle a_r est le rapport entre le même volume et la section libre de la colonne remplie :

$$a_r = \frac{1}{2} \; \frac{V}{S_1}, \qquad \text{I}$$

$$\frac{a_r}{a_f} = \frac{S}{S_1} = \frac{V}{V_1}, \qquad \text{II}$$

où

S_1 désigne l'aire libre de la section et
V_1 — le volume libre de la section.

On a étudié ensuite l'influence des pulsations sur l'absorption, pour diverses valeurs du nombre de Reynolds dans la phase gazeuse — figure 4.

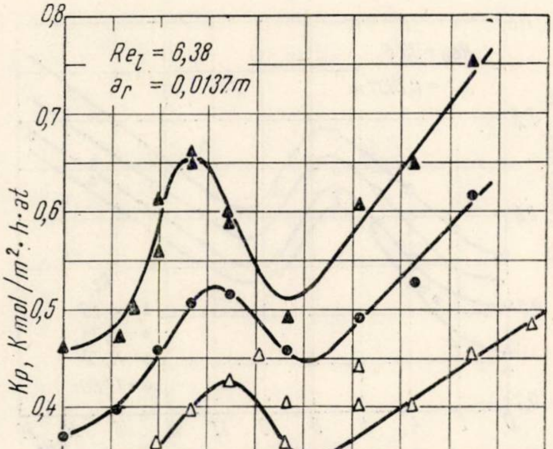


Fig. 4. — Variation du coefficient total d'absorption avec la fréquence des pulsations, pour des valeurs constantes du nombre de Reynolds, Re_g, dans la phase gazeuse.

L'intensification du processus présente un maximum dans l'intervalle de fréquences compris entre 5,4 et 7,4 Hz et un minimum dans l'intervalle compris entre 9,2 et 10,2 Hz. Le nombre de Reynolds a été calculé à l'aide de la relation :

$$Re_g = \frac{4 v_f \cdot \gamma_g}{\sigma \cdot \mu_g \cdot g}, \qquad \text{III}$$

où l'on a désigné par :

v_f — la vitesse fictive du gaz, m/s,
σ — la surface spécifique du remplissage, m^2/m^3,
γ_g — le poids spécifique du gaz, kg/m^3,
μ_g — la viscosité du gaz, $kg.s/m^2$,
g — l'accélération de la pesanteur, m/s^2.

Il ressort de la figure 4, qu'à mesure que le nombre de Reynolds pour la phase gazeuse augmente, le maximum d'intensification se déplace vers des fréquences inférieures.

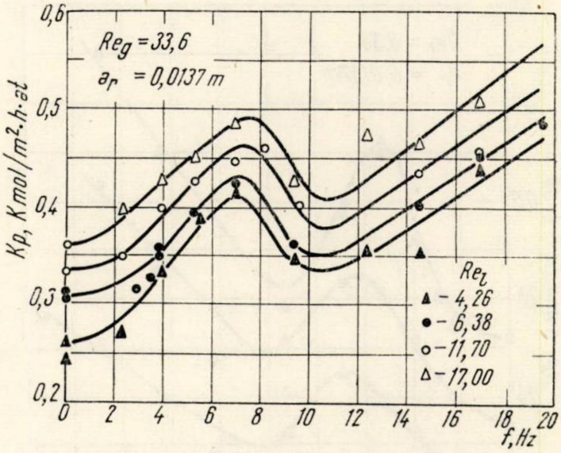


Fig. 5.—Variation du coefficient d'absoption avec la fréquence des pulsations, pour des valeurs constantes du nombre de Reynolds, Re_l, dans la phase liquide.

On a représenté, sur la figure 5, la variation du coefficient total en fonction de la fréquence des pulsations, pour 4 valeurs du nombre de Reynolds, dans la phase liquide, Re_l :

$$Re_l = \frac{4U}{\sigma \cdot \mu_l \cdot g} \qquad \text{IV}$$

où l'on a désigné par :

U — la densité d'arrosage, kg/m^2s,
μ_l — la viscosité du liquide, $kg\ s/m^2$.

Le coefficient total d'absorption augmente, sous l'action des pulsations, jusqu'à la fréquence d'environ 7,2 Hz, où il présente un maximum ; diminue jusqu'à la fréquence d'environ 10,5 Hz et ensuite augmente de nouveau. Il existe un parallélisme entre toutes les courbes, à l'exception du commencement de la courbe pour $Re_l = 4{,}26$ qui s'explique par la petite densité d'arrosage, insuffisante pour obtenir un arrosage complet du remplissage. Le coefficient total d'absorption a été calculé pour la superficie entière du remplissage, vu que l'on n'a pu déterminer la portion de superficie arrosée. Dans ces conditions, on a obtenu pour le coefficient total d'absorption, des valeurs plus réduites que les valeurs réelles. A mesure que l'on augmente la fréquence des pulsations, croît également la portion arrosée de la superficie du remplissage, et les valeurs calculées du coefficient tendent vers des valeurs réelles.

On a pu observer, visuellement, qu'à partir d'environ 4 Hz, les pulsations ont une action positive sur l'arrosage du remplissage, même pour de petites densités d'arrosage, ainsi que sur l'uniformisation de la phase liquide sur la superficie d'absorption.

DISCUSSIONS

Il ressort des résultats obtenus que les pulsations exercent une influence positive sur l'intensification du processus d'absorption, conduisant à d'importantes augmentations du coefficient total d'absorption. L'effet des pulsations peut être expliqué par le fait qu'un écoulement pulsatoire est accéléré et retardé périodiquement. Dans la période où le gaz est accéléré suivant la direction de l'écoulement, la pellicule du liquide deviendra plus mince ; dans la période d'écoulement en sens inverse, la pellicule grossira. À cause de ces turbulences supplémentaires, le processus de transfert de masse s'intensifie.

Linke et Hufschmidt[5] considèrent que, dans la période d'accélération et de retardement, se produisent des écoulements où la couche limite de l'interface n'est pas complètement développée, c'est-à-dire qu'il se produit des écoulements à pellicules minces.

D'autre part, on a étudié le profil des vitesses dans un tuyau pour un écoulement pulsé d'un fluide.[6] On a constaté qu'à partir de la proximité de la paroi, la vitesse augmente dans une mesure considérable, présente un maximum et diminue ensuite, tendant vers une valeur constante dans la direction de l'axe du tuyau. Cet effet annulaire pourrait être expliqué par la variation du rapport existant entre les forces d'inertie et de frottement et la distance de la paroi. L'existence de grands gradients de vitesse près de la paroi, respectivement à l'interface des deux phases, peut expliquer l'intensification du processus par la pulsation de la phase gazeuse. L'accroissement du coefficient d'absorption peut être expliqué par l'obtention de turbulence dans la phase pulsée ou même dans les deux phases, comme résultat de l'interaction des phases.

Il paraît que l'action de la fréquence devrait conduire à l'accroissement continu du coefficient d'absorption. Il ressort des résultats expérimentaux un accroissement brusque du coefficient, ensuite une diminution et de nouveau un accroissement plus lent. Le maximum d'intensification peut être expliqué par un phénomène de résonance du milieu pulsé, qui se produit pour une certaine fréquence. Il est possible que les dimensions de la colonne influencent également cette fréquence critique, dans une certaine mesure.

On a montré, dans des travaux antérieurs[23, 24] que la phase gazeuse pulsée peut détacher des gouttes, de la pellicule de liquide qui s'écoule. Ce phénomène se produit d'autant plus facilement que la densité d'arrosage, respectivement l'épaisseur de la pellicule, sont plus grandes et il a lieu, de préférence, pour une certaine fréquence. Si l'on travaillait à des fréquences supérieures ou inférieures à la fréquence pour laquelle commençait l'entraînement de l'eau, alors, pour que le phénomène se produise à nouveau, la densité d'arrosage aurait dû être considérablement augmentée. Le maximum d'intensification de l'absorption dans ces conditions coïncidait à la fréquence pour laquelle commençait l'entraînement des gouttes d'eau. Ce maximum, ainsi que le phénomène d'entraînement ne peuvent être expliqués que par un phénomène de résonance. Lemlich[26] considère que pour la majorité des systèmes, la fréquence critique se trouve dans le domaine des fréquences subsoniques, c'est-à-dire au-dessous de 20 Hz.

S'il existe, en effet, une fréquence pour laquelle le milieu entre en résonance, alors, à cette fréquence, la pression à l'intérieur de la colonne doit enregistrer une valeur maximum. Sans doute, la pression à l'intérieur de la colonne, au cours d'un cycle de la pompe, varie, approximativement, selon une sinusoïde, atteignant une valeur maximum et une valeur minimum. Le maximum et le minimum de ces pressions ont été mesurés à l'aide d'un traducteur résistif et d'un oscillographe à deux spots, pour diverses fréquences des pulsations (figure 6). On a représenté, sur la figure 6, les variations du maximum et du minimum de pression, en fonction de la fréquence des pulsations pour deux amplitudes. On a constaté l'existence d'un maximum et d'un minimum de pression pour la fréquence d'environ 9,2 Hz, pour les deux amplitudes soumises à l'essai, maximum et minimum qui expliquent l'apparition du phénomène de résonance dans le milieu gazeux. Ce maximum correspond aussi au maximum d'intensification de l'absorption.

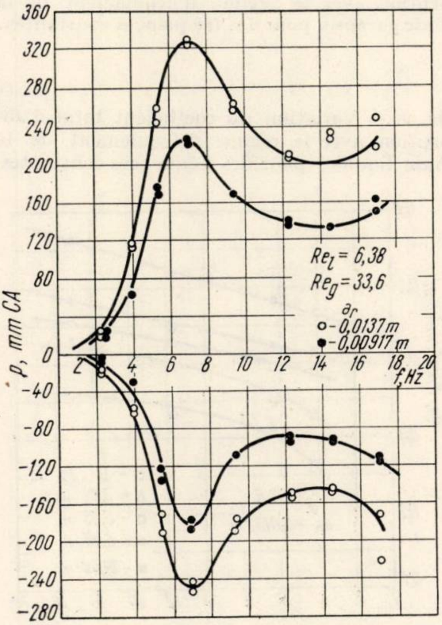
L'amplitude des pulsations aussi bien que la fréquence ont un effet positif sur l'intensification du processus d'absorption. Le phénomène de résonance qui a lieu produit divers effets et partant, des résultats différents. Pour mettre mieux en évidence l'influence de l'amplitude de pulsation, on a représenté, sur la figure 7, la variation du coefficient total d'absorption en fonction de l'amplitude des pulsations pour diverses fréquences.

On constate que le coefficient d'absorption augmente considérablement avec l'amplitude, jusqu'à une certaine valeur de celle-ci, après quoi l'augmentation est très réduite, tendant d'une manière asymptotique vers une valeur constante. Cette constatation présente de l'intérêt pour la pratique, parce qu'il suffit que l'on emploie des amplitudes de l'ordre de 20...30 mm pour obtenir des intensifications notables. On peut créer aisément, dans les colonnes industrielles, des amplitudes de cet ordre.

---

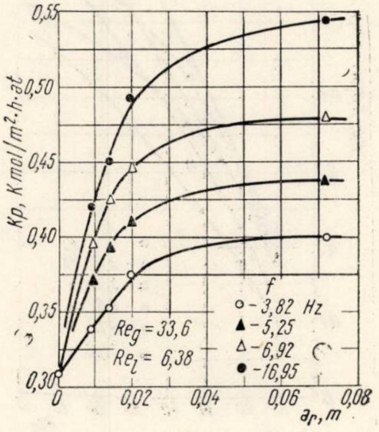
[26] R. Lemlich, *Chem. Eng.*, **171** (1961).

En corrélation avec l'amplitude, il existe encore un problème sujet à discussion, conséquence du fait que l'on travaille avec des milieux compressibles. Dans ce cas, l'amplitude dans la colonne sera en fonction du volume d'air disloqué par la pompe, de la section de la colonne et de la pression dans la colonne. La pression dans la colonne varie approximativement suivant une sinusoïde ayant un maximum et un minimum. La valeur des pressions maxima et minima dépend de la fréquence des pulsations (figure 6). Envisagé sous cet aspect, le phénomène est compliqué. Si l'on tâche de faire une correction de l'amplitude, fonction du maximum et du minimum de la pression, à l'aide des données de la figure 6, il s'ensuit que pour le déplacement dans un sens, l'amplitude sera de 3% plus petite, et pour l'autre sens de 3% plus grande. En négligeant ces corrections, on fait des erreurs moindres que les erreurs expérimentales habituelles.



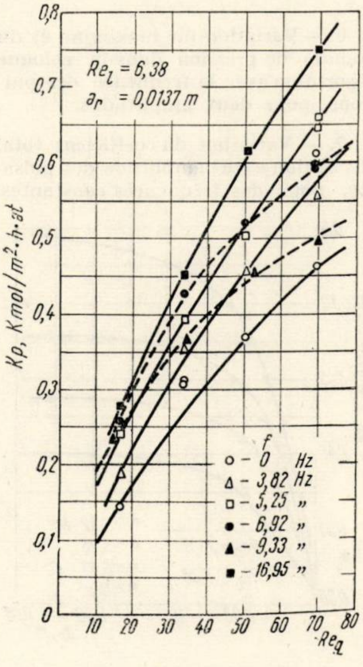
← Fig. 6. — Variation du maximum et du minimum de pression dans la colonne d'absorption avec la fréquence des pulsations, pour deux amplitudes.

Fig. 7. — Variation du coefficient total d'absorption avec l'amplitude des pulsations, pour des fréquences constantes.



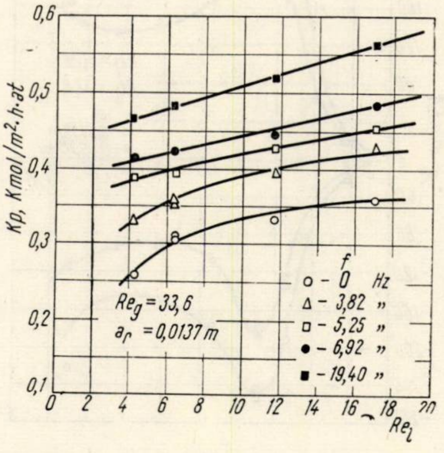
Le coefficient total d'absorption dépend dans une grande mesure de la valeur du nombre de Reynolds dans la phase gazeuse, Re_g. Cette dépendance ressort clairement de la figure 8. Plus la fréquence des pulsations croît, plus l'accroissement du nombre de Reynolds de la phase gazeuse détermine des augmentations encore plus importantes du coefficient d'absorption. Pour de grandes valeurs de Re_g, l'accroissement relatif du coefficient total d'absorption est moindre que pour de petites valeurs de Re_g, par suite de l'accroissement du coefficient d'absorption au cas de l'écoulement non pulsé.

On a représenté, dans la figure 9, la dépendance du coefficient total d'absorption du nombre de Reynolds, Re_l, du liquide, pour diverses fréquences des pulsations. Le coefficient total d'absorption pour l'écoulement non pulsé croît avec le nombre de Reynolds de la phase liquide, devenant ensuite presque indépendant de celui-ci.



← Fig. 8. — Variation du coefficient total d'absorption avec le régime d'écoulement de la phase gazeuse, pour des fréquences constantes.

Fig. 9. — Variation du coefficient total d'absorption avec le régime d'écoulement de la phase liquide, pour des fréquences constantes.



Au cas des écoulements pulsatoires, pour des fréquences plus grandes, le coefficient total d'absorption, entre les limites où l'on a travaillé, croît d'une manière linéaire avec celui-ci. Pour la fréquence de 19,4 Hz, la pente de la droite est plus grande, ce qui dénote une augmentation de la dépendance du coefficient d'absorption du nombre de Reynolds. Parallèlement avec l'augmentation du nombre de Reynolds de la phase liquide, croît également l'épaisseur de la pellicule de liquide, donc croît aussi la labilité ou la facilité d'agir sur la pellicule. Pour de grandes fréquences et amplitudes, la phase gazeuse pulsée pourra agir plus aisément sur une pellicule de grande épaisseur. Dans ces conditions il est explicable que la pente des lignes représentant la variation du coefficient total d'absorption fonction de Re_l soit plus grande au cas des écoulements pulsatoires, en comparaison avec les écoulements non pulsatoires, et qu'elle croisse avec l'amplitude et la fréquence des pulsations.

CONCLUSIONS

Les essais concernant l'absorption de l'ammoniac dans l'eau, avec la pulsation de la phase gazeuse, dans une colonne à remplissage, ont permis de formuler les conclusions générales suivantes :

1. La pulsation de la phase gazeuse dans une colonne d'absorption à remplissage conduit à l'intensification du processus d'absorption. Dans les limites des conditions où l'on a travaillé, on a obtenu des accroissements du coefficient total d'absorption de plus de 2,1 fois.
2. Aussi bien l'amplitude que la fréquence des pulsations agissent en sens positif sur l'intensification du processus. En fonction de l'amplitude, l'intensification présente un maximum qui s'explique par l'apparition d'un phénomène de résonance.
3. Le coefficient total d'absorption dépend du nombre de Reynolds de la phase gazeuse, Re_g. A mesure que Re_g augmente, l'accroissement relatif du coefficient d'absorption diminue par suite à l'accroissement du coefficient total d'absorption obtenu dans les mêmes conditions, mais sans la pulsation du gaz.
4. Le coefficient total d'absorption est presque indépendant du nombre de Reynolds de la phase liquide. A mesure que la fréquence et l'amplitude augmentent, la dépendance du coefficient total d'absorption croît avec le régime d'écoulement.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 621–649 (1966)

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ АБСОРБЦИИ ПРИ ПОМОЩИ ПУЛЬСАЦИЙ НИЗКОЙ ЧАСТОТЫ

РАДУ З. ТУДОСЕ
Политехнический институт, Яссы

Получена 1 октября 1965 г.

Развитие химической промышленности, строительство больших предприятий и в особенности получение новых химических продуктов определили применение новых технических приемов и новых типов аппаратов, работающих в специальных условиях. Так, получены новые виды соединений, обладающих большой реакционноспособностью, осуществляется в заводских установках высокий вакуум (более 10^{-8} мм рт. ст.) или тепло- и массообмен высокой интенсивности и т.д., что предъявляет высокие требования химической инженерной науке в области научного исследования.

Выделение одного компонента, например, из раствора осуществляется при помощи селективного раствора. До последнего времени техника сепарирования определяла небольшое количество теоретических единиц контакта; но с развитием техники получения продуктов высокой чистоты количество теоретических единиц контакта повысилось, что сделало невозможным построение промышленных колонн громоздких высотных размеров. Поэтому стали искать новые методы интенсификации экстракции с целью сокращения высоты единицы обмена, получая, в конце концов, колонны пульсационной экстракции.

Полученные успехи в области интенсификации экстракции в системе жидкость-жидкость при помощи пульсаций определили применение этого метода и в случае других процессов химических производств. Такие исследования проведены в Польше [1] и в Англии [2] с целью интенсификации абсорбции при помощи пульсирования жидкой фазы. Подобные работы по интенсификации абсорбции пульсированием газовой фазы [3] или применением шероховатости [4] проведены в Румынии.

Настоящая работа задалась целью представить воедино все проведенные исследования в данной области, указывая на промышленное их значение.

---

[1] S. Bretsznajder и W. Pasiuk, *Bull. Acad. Pol. Sci. Chim. Géol., Géogr.*, **7**, 591 (1959).

[2] K. L. Harbaum и G. Houghton, *Chem. Eng. Sci.*, **13**, 90 (1960).

[3] R. Z. Tudose, *Rev. Chim. (Bucureşti)*, **13**, 425 (1962).

[4] T. Săveanu, I. Ibănescu и M. Vasiliu, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Fil. Iaşi*, **11**, 149 (1960).

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Задача разделения газовой смеси при пульсирующем течении газа является важным вопросом практики. Поэтому интересно знать возможна ли интенсификация массообмена пульсированием и экономична ли она. Под термином ,,пульсирование газовой фазы'' понимают наложение на нормальное движение газа пульсирующего искусственно вызванного движения при помощи насоса без клапанов. Суммарная скорость газа варьирует и может изменить своё направление в зависимости от соотношения двух скоростей в течение одного цикла. Это вызывает изменения в процессе массообмена в большинстве случаев с повышением интенсивности процесса.

На первый взгляд, казалось бы, пульсирование газовой фазы не может привести к значительным изменениям, благодаря малой инерции. Однако частота пульсаций, происходящих в упругой среде, приравнивается псевдочастоте среды, а последняя входит в резонансное движение. В этих условиях амплитуда в аппарате будет намного выше амплитуды, вызванной перемещением объёма газа, и эффект будет значительным.

В работах мы исследовали влияние пульсаций в газовой фазе на интенсификацию процесса абсорбции с установлением различных параметров и механизма интенсификации в абсорбционной колонне с орошаемыми стенками [5,6] и в насадочных колоннах [7]. Мы использовали системы воздух-аммиак-вода, воздух-углекислота-вода, аммиак-вода и углекислота-вода. Полученные результаты выражены в виде общего коэффициента поглощения Кр (кмоль/м^2 час атм), а для сравнения опыты повторялись в таких же условиях без пульсаций газовой фазы.

2. АБСОРБЦИЯ В КОЛОННАХ С ОРОШАЕМЫМИ СТЕНКАМИ

В первых исследованиях по интенсификации абсорбции пульсированием газовой фазы мы изучали влияние характерных параметров для новых гидродинамических условий. Так, были изучены влияния амплитуды и частоты пульсаций, условий течения двух фаз, геометрии аппарата с определением частичного коэффициента абсорбции и механизма интенсификации.

а) *Амплитуда и частота пульсаций*. Амплитуду мы варьировали в пределах 0,025—0,15 м, а частоту — от 0 до 20 гц. На рис. 1 представлено изменение общего коэффициента абсорбции в зависимости от частоты пульсаций для шести значений амплитуды и для числа $Re_{\text{г}} = 650$ и $Re_{\text{ж}} = 180$.

Общий коэффициент абсорбции возрастает с повышением значений амплитуды и частоты пульсаций, образуя максимум при 9,3 гц. Независимый от амплитуды коэффициент абсорбции повышается, дости-

---

[5] R. Z. Tudose, *Studii și Cercetări Şti. Chim., Fil. Iaşi*, **13**, 319 (1962).

[6] R. Z. Tudose, *Bul. Inst. Politeh. Iaşi, S.N.*, 9, (13), 163 (1963).

[7] E. A. Bratu и R. Z. Tudose, *Rev. Roumaine Chim.* **11**, 607—619 (1966).

гает максимума, потом минимума при 17 гц и снова повышается. Минимуму соответствуют значения большие по сравнению со значениями без пульсаций. Такой ход, как повышение — уменьшение — снова повышение значений коэффициента в зависимости от частоты, объясняется волнообразными явлениями.

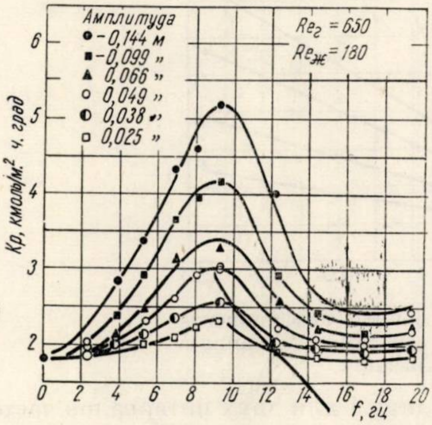
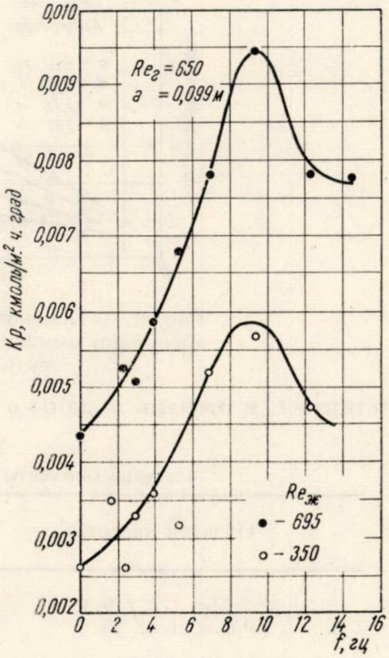


Рис. 1. — Изменение общего коэффициента абсорбции аммиака в зависимости от частоты пульсаций.

Рис. 2. — Изменение общего коэффициента десорбции CO_2 в зависимости от частоты пульсаций. →



В другой серии опытов с углекислым газом, растворимость которого находится в противоположном конце, мы определяли общий коэффициент десорбции из воды при помощи потока воздуха (см. рис. 2). Были получены сходные результаты: максимум интенсификации располагается при той же частоте в обеих системах, т.е. не зависит от системы.

Амплитуда пульсаций влияет существенно на интенсивность процесса массообмена, так как с повышением амплитуды повышается и общий коэффициент абсорбции (см. рис. 3).

При 0,144 м амплитуды и частоте в 9,3 гц общий коэффициент абсорбции возрастает от 1,8 до 5,17 кмоль/м² час атм, т.е. в 2,87 раза. Коэффициент абсорбции при определенной частоте возрастает линейно с амплитудой пульсаций.

Степень интенсификации процесса в зависимости от амплитуды или частоты можно установить из корреляции экспериментальных данных на рис. 1. Представив в логарифмических координатах зависимость между амплитудой и частотой для различных значений общего коэффициента абсорбции, получается семейство ломаных параллельных прямых с минимумом при 9,3 гц, семейство, которое определяется уравнением

$$\text{Кр} = Ca^{0{,}385} f^{m}. \tag{1}$$

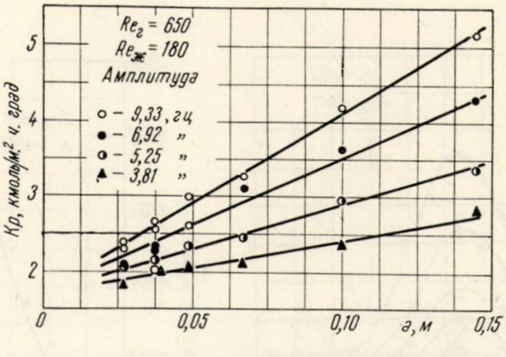


Рис. 3. — Изменение общего коэффициента абсорбции аммиака в зависимости от амплитуды пульсаций.

Константа C и степень m даны в таблице 1 для двух интервалов частоты.

Таблица 1

Значения константы C и степени m в уравнении (1)

Область частоты	C	m
$1 < f \leqslant 9{,}3$	2,93	0,538
$9{,}3 \leqslant f < 15$	73,20	− 0,902

Амплитуда пульсаций влияет положительно на процесс и не зависит от частоты. До 9,3 гц частота усиливает процесс бо́льше, чем амплитуда; однако при частоте выше 9,3 гц эффект частоты становится отрицательным. Значит, для интенсификации абсорбции требуется увеличить, во-первых, частоту пульсаций и, во-вторых, амплитуду, если частота меньше 9,3 гц.

б) *Число Рейнольдса жидкости.* Течение слоя жидкости по вертикальной стенке характеризуется тремя режимами.[8] Значение числа Рейнольдса зависит от интенсивности орошения и физических свойств жидкости. С повышением интенсивности орошения повышаются значения $Re_ж$, толщины плёнки и частоты волн.[9, 10] Волны обладают перемешивательным действием, что было констатировано измерением температуры в различных зонах плёнки.[11]

---

[8] В. Г. Левич, „Физико-химическая гидродинамика", Физматгиз, Москва, 1959.

[9] H. Brauer, *Chem. Ing. Techn.*, **30**, 75 (1958).

[10] H. Brauer, *VDI-Forschungsheft*, **457**, 8, 591 (1959).

[11] H. Glaser, *Chem. Ing. Techn.*, **33**, 146 (1961).

При пульсационном течении газовой фазы в определённом интервале частот констатируется сильное взаимодействие между газовой и жидкой фазами. Пульсируемая газовая фаза действует тем сильнее на жидкую, чем больше толщина плёнки жидкости. [5-6] Поэтому мы варьировали режим течения жидкости при плотности орошения от 120 до 2100 кг/м час, что соответствовало числам *Re* от 115 до 2070. Такой интервал включает волновой и турбулентный режим течения.

Число *Re* газовой фазы мы поддерживали постоянным, а амплитуду варьировали между 0,05 и 0,15 м, тогда как частоту изменяли от нулевого значения до 13 гц. Мы применили систему воздух-аммиак-вода и определили общий коэффициент абсорбции для семи значений чисел *Re* жидкой фазы. На рис. 4, 5 и 6 представлена часть полученных результатов. [6]

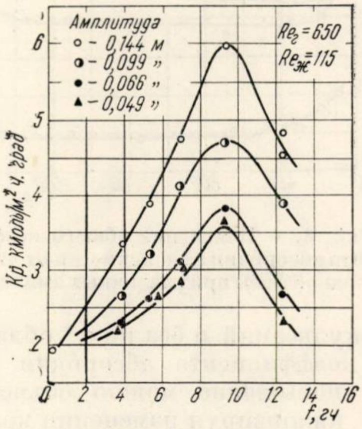


Рис. 4. — Изменение общего коэффициента абсорбции в зависимости от частоты пульсаций при $Re_ж = 115$.

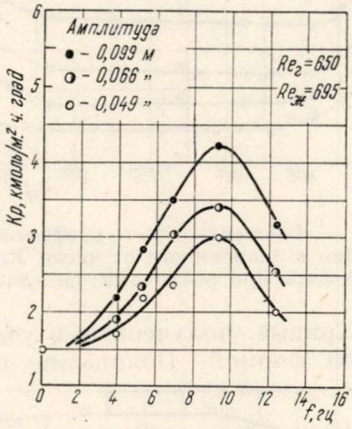


Рис. 5. — Изменение общего коэффициента абсорбции в зависимости от частоты пульсаций при $Re_ж = 695$.

Анализ результатов показывает интенсификацию абсорбции как в волновом, так и в турбулентном режиме течения. Интенсификация тем выше, чем выше амплитуда и частота пульсаций. В зависимости от частоты появляется максимум при 9,3 гц, независимый от условий течения жидкой фазы. Такая зависимость указывает на связь между существованием максимума интенсификации и явлениями, свойственными газовой фазе. Сравнивая общие коэффициенты абсорбции, опре-

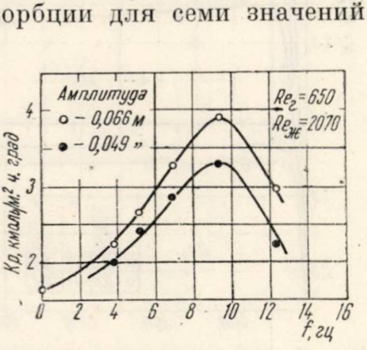


Рис. 6. — Изменение общего коэффициента абсорбции в зависимости от частоты пульсаций при $Re_ж = 2070$.

деляемые для одной и той же амплитуды, но при разных значениях числа Re, мы констатировали вначале убывание, затем повышение в турбулентном режиме (см. рис. 7 и 8).

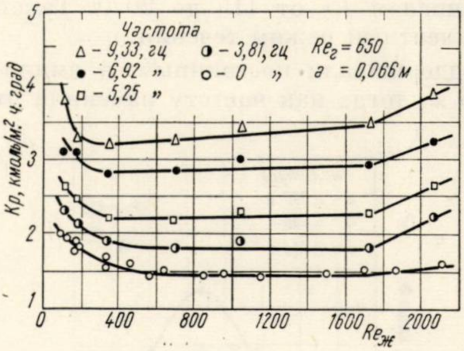


Рис. 7. — Изменение общего коэффициента абсорбции в зависимости от числа Re жидкой фазы при различных частотах.

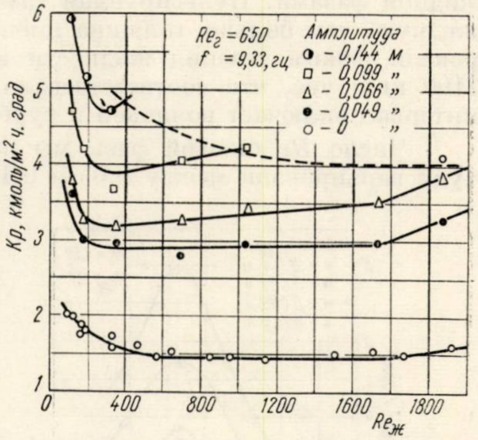
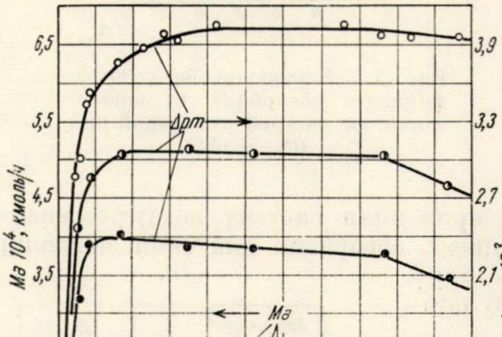


Рис. 8. — Изменение общего коэффициента абсорбции в зависимости от числа Fe жидкой фазы при различных амплитудах.

Кривые, полученные в условиях пульсаций и без них,* обладают сходной формой. Понижение общего коэффициента абсорбции и его повышение можно объяснить, анализируя изменения количества поглощённого газа и соответствующего потенциала (см. рис. 9).



	а М	f гц
○	0	0
◐	0,066	5,25
●	0,066	9,33

Рис. 9. — Зависимость между количеством поглощённого газа и потенциалом в зависимости от числа Re жидкой фазы.

В отсутствие пульсаций количество поглощённого газа резко повышается в зависимости от числа Re жидкости до $Re_ж \cong 200$, оставаясь затем постоянным. Средний перепад давления Δp_m повышается в зависимости от $Re_ж$ до значения последнего, равного 600, остаётся затем постоянным до $Re_ж = 1700$ и снова спадает. Таким образом, можно объяснить снижение общего коэффициента абсорбции в области малых значений $Re_ж$, независимость его от $Re_ж$ в следующем интервале до 1700 и последующее повышение. Если газовая фаза пульсирована, количество поглощённого газа повышается, а средний потенциал абсорбции снижается (форма кривых не меняется). При повышении частоты замечается, что в области чисел $Re_{ж}$ от 300 до 1700 потенциал не является больше независимым; он понижается. Так следует объяснить повышение коэффициента в этом интервале при пульсируемой газовой фазе.

---

* Кривые, расположенные снизу на рис. 7 и 8, получены без пульсаций.

На рис. 7 и 8 видно, что критическое значение $Re_{ж}$ находится при 1700. Во всех случаях полученные кривые с применением пульсаций и без них обладают сходной формой. Отсюда вытекает, что газовая фаза, которая действует на жидкую, не влияет существенно на гидродинамику последней. В турбулентном режиме ($Re_{ж} > 1700$) получаются сравнительно большие значения для общего коэффициента поглощения, что связано с повышением неустойчивости плёнки жидкости и улучшением действия газового потока на жидкость.

Однако опыты при бóльших значениях амплитуд пульсаций были проведены только до определённых значений $Re_{ж}$, за которыми наступает захлёбывание. При бóльших амплитудах и бóльших $Re_{ж}$ на поверхности жидкости наблюдается образование резких волн, которые испускают в газовую фазу капли жидкости. Это явление замечается при частоте в 9,3 гц, где имеется максимум абсорбции. Кривая *ав* (пунктир) на рис. 8 представляет предел, за которым наступает захлёбывание.

Наибольшая интенсификация абсорбции замечается при $Re_{г} = 650$ и $Re_{ж} = 115$, при амплитуде в 0,144 м и частоте в 9,3 гц. В этих условиях общий коэффициент поглощения повышается от 1,92 до 5,97 кмоль/м^2 час атм, т.е. в 3,1 раза.

в) *Число Re газа.* Наложение искусственно созданного волнового движения на нормальное движение течения ведёт к значительному изменению общей скорости газовой фазы. Результирующая скорость газа при волновом течении в аппарате описана следующим уравнением:

$$v_t = v_o + 2\pi af \sin \omega t. \tag{2}$$

Чем ниже значение первого члена второй части уравнения по сравнению со вторым членом, тем существеннее будет вклад пульсаций в интенсификацию массообмена. Важно было изучить влияние пульсаций на различные условия течения газовой фазы. Были проведены испытания той же системы при значениях числа $Re_{г}$ 320, 650, 1300 и 3000. Амплитуда варьировала от 0,066 м до 0,144 м, а частота — в интервале от 0 до 20 гц. Число $Re_{ж}$ поддерживалось постоянным, равным 180 (см. рис. 10).

Видно, что общий коэффициент абсорбции повышается с ростом амплитуды и частоты пульсаций, причём образуется максимум, зависящий от числа $Re_{г}$. При $Re_{г} = 320$ максимум находится при частоте в 8,5 гц; при $Re_{г} = 650$ он занимает положение приблизительно 9,3 гц, а при $Re_{г} = 1300$ — соответственно 5 гц, после чего коэффициент не зависит от $Re_{г}$. При $Re_{г} = 3000$ максимум занимает интервал 9,3—12,5 гц частоты. С повышением числа $Re_{г}$ максимум интенсификации устремляется в область больших значений частоты. Значит, максимум интенсификации определяется явлениями, свойственными газовой фазе, т.е. в первую очередь резонансным явлением, которое и повышает значения коэффициента абсорбции.

Анализ результатов, представленных на рис. 10, показывает, что по мере повышения числа $Re_г$ общий коэффициент поглощения стремится повысить постепенно свсё значение, а относительный его рост соответственно спадает вследствие повышения общего коэффициента поглощения, полученного без пульсаций. Например, при частоте, соответствующей максимуму интенсификации ($Re_г = 650$), общий коэффициент повышается от 1,75 до 4,25 кмоль/м^2 час атм, т.е. возрастает на 2,5 кмоль/м^2 час атм или в 2,42 раза относительного роста; при $Re_г = 3000$ коэффициент повышается от 4,5 до 7,5 кмоль/м^2 час атм, т.е. возрастает на 3 кмоль/м^2 час атм или в 1,67 раза относительного роста. При бо́льших $Re_г$ получаются менее воспроизводимые результаты, благодаря наступлению нестационарности.

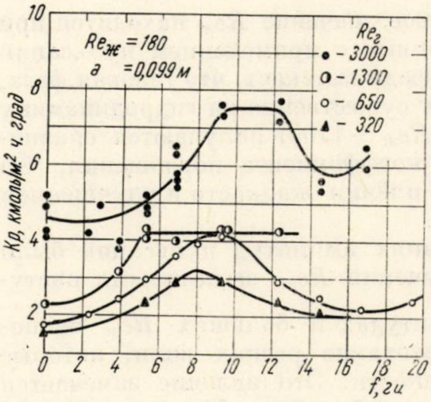


Рис. 10. — Изменение общего коэффициента абсорбции в зависимости от частоты пульсаций и числа *Re* газа.

г) *Геометрия аппарата.* В пульсирующих колоннах геометрия аппарата может влиять на процесс массообмена. Пульсация газовой фазы может привести к появлению резонанса, который может зависеть, например, от длины колонны.[12] Мы изучили влияние двух характерных параметров: диаметра внутренней стеклянной палочки, по которой стекает жидкость и длины колонны. Мы применяли стеклянные палочки диаметром в 7,5, 10,1 и 13,4 мм и длиной в 650, 1045, 1447 и 1850 мм при соответственной длине колонны: 1150, 1600, 2000 и 2400 мм. Как показали опыты,[13] величина диаметра не влияла на процесс, если не считать, что с понижением её замечается некоторое повышение общего коэффициента поглощения.

На рис. 11 представлена зависимость интенсификации от длины колонны. Максимум интенсификации обязан появлению резонанса, а именно частота резонанса обратно пропорциональна длине аппарата.[12] С понижением длины аппарата резонанс (соответственно максимум интенсификации) располагается в области меньших частот (см. рис. 12).

Такое несоответствие объясняется тем, что частота, при которой практически возникает резонанс, намного меньше расчётной, а расположение резонанса в области пониженных частот вызвано сильной амортизацией.[12] Возможно, что по мере удлинения трубки амортизация спадает и критическая частота отодвигается в область бо́льших частот.

---

[12] E. Bădărău и M. Grumăzescu, ,,Bazele acusticii moderne'', Ed. Acad., Бухарест (1961).

[13] R. Z. Tudose, *Rev. Chim.* (*Bucureşti*), **15**, 679 (1964).

Изменение частоты резонанса в зависимости от длины трубы мы измеряли при 9 и 11,8 гц.

д) *Парциальный коэффициент поглощения.* Общий коэффициент массообмена отражает общий прирост интенсификации процесса, включая влияние всех факторов, определяющих скорость процесса. Парциальные коэффициенты выражают количественно интенсивность процессов в каждой фазе в отдельности. Это определение представляет значительный интерес для выяснения некоторых аспектов механизма интенсификации.

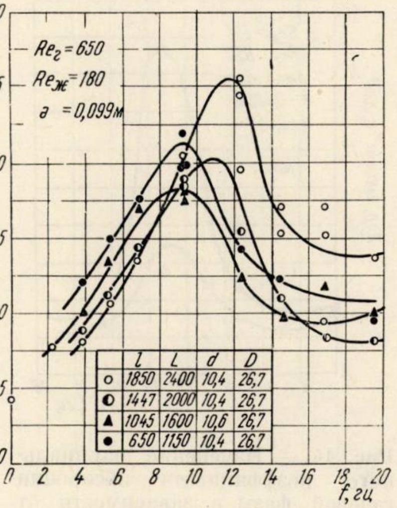


Рис. 11. — Изменения общего коэффициента поглощения в зависимости от частоты пульсаций при различной длине колонны.

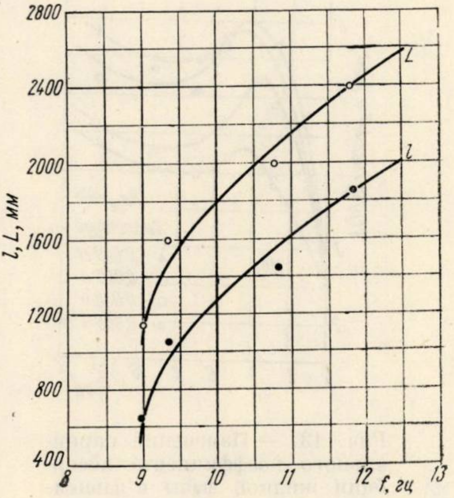


Рис. 12. — Зависимость частоты резонанса от длины колонны и внутренней трубки.

Парциальный коэффициент поглощения жидкой фазы определяется абсорбцией чистого газа в воде по уравнению

$$\frac{1}{K_g} = \frac{1}{k_g} + \frac{\Psi}{k_1}. \tag{3}$$

Были выбраны для этой цели газы с очень различной растворимостью: аммиак и углекислота, в отдельности и в смеси с воздухом. На рис. 13 представленно изменение парциального коэффициента абсорбции жидкой фазы аммиака в зависимости от частоты пульсаций, а на рис. 14—соответственно изменение парциального коэффициента абсорбции для газовой фазы.

Коэффициент жидкой фазы резко возрастает в зависимости от частоты пульсаций, а потом — более плавно, образуя максимум при 4 гц и минимум в интервале 8—9 гц. Коэффициент газовой фазы обладает сходством с общим коэффициентом, представленным на рис. 1. Однако, в отличие от общего коэффициента, возрастает сильнее. Так для $Re_г = 650$, $Re_ж = 695$, при частоте в 9,3 гц и амплитуде в 0,066 м общий коэффициент возрастает в 2,73 раза, парциальный коэффициент газовой фазы — в 5,1 раза, а парциальный коэффициент жидкой фазы — в 1,6 раза. Рост парциального коэффициента газовой фазы объясняется большой растворимостью аммиака, сопротивлением массообмену газовой фазы и пульсациями последней. Появление максимума парциального коэффициента жидкой фазы при частоте в 4 гц можно объяснить лишь колебанием, свойственным жидкой фазе.

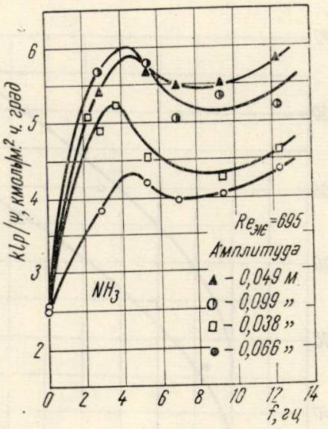


Рис. 13. — Изменение парциального коэффициента абсорбции жидкой фазы в зависимости от частоты пульсаций.

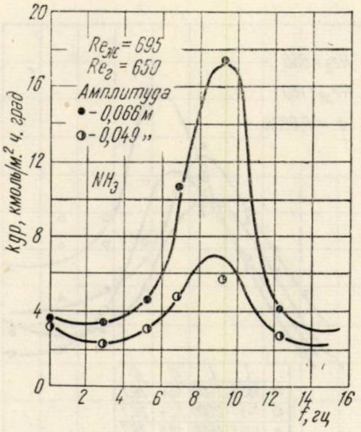


Рис. 14. — Изменение парциального коэффициента абсорбции газовой фазы в зависимости от частоты пульсаций.

Поглощение чистой CO_2 водой при различных значениях числа Re и амплитуды представлено на рис. 15 и 16.

Парциальный коэффициент жидкой фазы возрастает с частотой пульсаций. Возрастание представляет максимум, который зависит от числа $Re_ж$. При $Re_ж = 180$ и 350 максимум находится при частоте в 3 гц. Если частота возрастает, коэффициент спадает ниже значения без пульсаций, а потом снова возрастает. При $Re_ж = 695$ прирост парциального коэффициента больше, и максимум интенсификации охватывает широкую область частот (4—10 гц). Максимум при 3 гц в случае малых чисел Re вызван явлениями, свойственными жидкой фазе. При больших значениях $Re_ж$ толщина плёнки жидкости возрастает, и интенсивность процесса становится большей. Максимум интенсификации при бо́лее сильном взаимодействии фаз стремится к резонансным частотам газовой фазы.

Парциальный коэффициент поглощения газовой фазы мы рассчитали из общего коэффициента абсорбции (рис. 2) и парциального коэффициента поглощения жидкой фазы в условиях, в которых направление массообмена не влияет существенно на значения коэффициентов. Он имеет максимум при 9,3 гц (рис. 17).

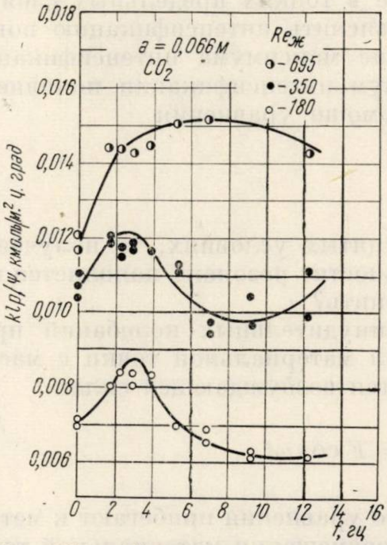


Рис. 15. — Изменение парциального коэффициента поглощения жидкой фазы в зависимости от частоты пульсаций (a=0,066м).

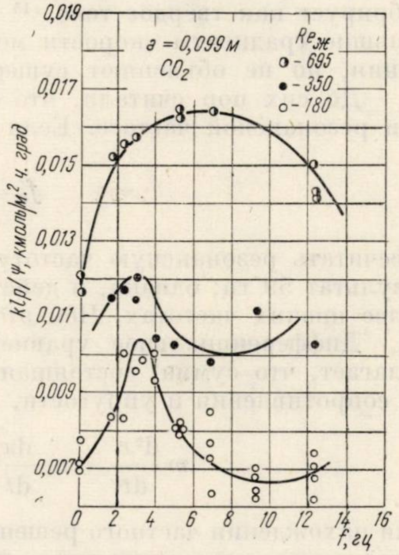


Рис. 16. — Изменение парциального коэффициента поглощения жидкой фазы в зависимости от частоты пульсаций (a = 0,099 м).

Анализ результатов показывает, что пульсируемая газовая фаза влияет и на жидкую, т.е. процесс интенсификации методом пульсирования выгоден как для легко-, так и для труднорастворимых газов.

е) *Механизм интенсификации абсорбции*. Усиление скорости протекания процесса абсорбции пульсированием газовой фазы можно объяснить появлением некоторых изменений в гидродинамике течения. Пульсирующее течение временно ускоряется и тормозится. Период ускорения можно считать процессом течения, в котором предельный слой в определённых моментах не развивается полностью, т.е. течение имеет место в тонких предельных слоях .[14]

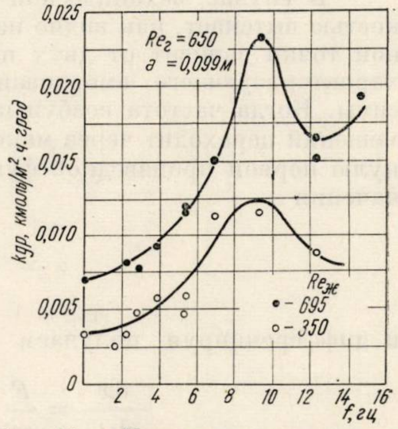


Рис. 17. — Изменения парциального коэффициента абсорбции газовой фазы в зависимости от частоты пульсаций.

---

[14] W. LINKE и W. HUFSCHMIDT, *Chem. Ing. Tech.*, **30**, 159 (1958).

Профиль скоростей в случае колебательного течения в трубах представляет некоторые своеобразия. В близости стенок образуются большие градиенты скоростей, тогда как в середине поток жидкости вибрирует как твёрдое тело. [15] Течение в тонких предельных слоях и большие градиенты скорости могут объяснить интенсификацию поглощения, но не объясняют существование максимума интенсификации.

До сих пор считали, что максимум интенсификации появляется при резонансной частоте. Если при помощи уравнения

$$f_0 = \frac{c}{4L} \tag{4}$$

рассчитать резонансную частоту в принятых условиях, то получается результат 59 гц; однако, в действительности, резонанс появляется при более низких частотах. Чем это объяснить?

Дифференциальное уравнение принудительных колебаний предполагает, что сумма, состоящая из: сил материальной точки с массой m, сопротивления и упругости, равняется возбуждающей силе:

$$m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} + \mathrm{r}_m\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + zx = F\cos\omega t. \tag{5}$$

Для нахождения частного решения этого уравнения прибегают к методу экспоненциального комплекса, и для перемещения материальной точки получается выражение:

$$\mathrm{x} = \frac{F\sin(\omega t - \varphi)}{\omega\sqrt{r_m^2 + (\omega m - z/\omega)^2}}. \tag{6}$$

В случае механической системы с определённой массой и жёсткостью вытекает, как видно из уравнения (6), что амплитуда материальной точки зависит от двух переменных: механического сопротивления, характеризующего амортизацию системы, и частоты возбуждающей силы. Когда частота возбуждающей силы изменяется, амплитуда перемещений переходит через максимум, что́ можно получить приравнением нулю первой производной функции (6) по отношению к ω. Введя обозначения

$$\alpha = \frac{r_m}{2m},\ \omega_0^2 = \frac{z}{m}$$

и дифференцируя, получаем

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\omega} = \frac{F}{m}\cdot\frac{2\omega(\omega^2 - \omega_0^2 + 2\alpha^2)}{[(\omega^2 - \omega_0^2) + 4\alpha^2\omega^2]^{3/2}}. \tag{7}$$

---

[15] G. Franke, ,,Wärmeübergang und Geschwindigkeitsverlauf bei pulsierender Rohrströmung'', Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen (1960).

Для аннулирования всего выражения следует приравнять нулю числитель. Так как $F \neq 0$ и $\omega \neq 0$, то $\omega^2 - \omega_0^2 + 2\alpha^2 = 0$, откуда

$$\omega = \sqrt{\omega_0^2 - 2\alpha^2}. \tag{8}$$

Именно для этого значения ω амплитуда перемещения материальной точки проходит через максимум при частоте, соответствующей уравнению. Появление максимума является резонансным явлением, проявляющимся при совпадении пульсации возбуждения с псевдопульсацией вибрирующей системы. Отсюда вытекает, что чем больше амортизация α, тем больше резонансная частота перемещается в область малых значений частот, а амплитуда пульсации снижается. Этим можно объяснить появление резонанса в области 10 гц. В работе амплитуда выражается отношением между половиной объёма воздуха, смещённого насосом, и сечением колонны проходящего газа. В расчётах опущен факт прироста амплитуды с появлением резонанса, при котором появляется максимум интенсификации.

Опыты по абсорбции с чистыми газами показали, что пульсирующая газовая фаза действует и на жидкую с интенсификацией как в случае легко-, так и труднорастворимых газов. Для выявления взаимодействия двух фаз мы изучали их пульсирующую гидродинамику течения. При данном потоке газа мы пускали в действие генератор, пульсирующий в определённом режиме амплитуды и частоты, и, исходя из очень малых значений параметров потока воды, постепенно увеличивали интенсивность орошения. При определённом значении последней, на различных постоянных уровнях плёнки жидкости, появлялись резкие волны большой амплитуды с частотой, равной частотам пульсаций, при которой газовая фаза увлекала капли жидкости. Если изменить только частоту пульсаций, то видно, что увлечение капель жидкости наступает при другой интенсивности орошения.

Обозначая интенсивность орошения через U (когда наступает увлечение жидкости) в зависимости от частоты, получаются кривые с минимумами (рис. 18 и 19). Минимальная интенсивность орошения получается постоянно при частоте в 9,3 гц, независимо от амплитуды. Чем больше амплитуда, тем ниже интенсивность орошения, при которой наступает увлечение. Когда исходная скорость газа повышается, увлечение начинается при бо́льших значениях интенсивности орошения.

По мере повышения интенсивности орошения толщина плёнки увеличивается, однако возрастает также её нестабильность. Из рис. 18 и 19 видно, что газовая пульсируемая фаза действует на жидкую наиболее сильно при частоте в 9,3 гц, когда интенсивность орошения минимальна. При других частотах газовая фаза может увлечь жидкость только в случае повышения интенсивности орошения. Это повышает неустойчивость жидкой фазы. При данной частоте (9,3 гц) газовая фаза действует сильнее на жидкую, так как частота возбуждающей силы соответствует псевдочастоте газовой фазы, т.е. наступает резонанс.

Резкие волны, появляющиеся на поверхности жидкой плёнки в точках пучности, также действуют на газовую фазу, вызывая расстройство в зоне действия. Между пульсирующей газовой фазой и жидкой фазой наступает взаимное влияние, что́ интенсифицирует абсорбцию.

Повышение числа *Re* газовой фазы, рассчитанное от исходной скорости газа v_0, приводит к снижению действия пульсирующей газовой фазы на жидкость (рис. 19). Когда исходная скорость газа ниже

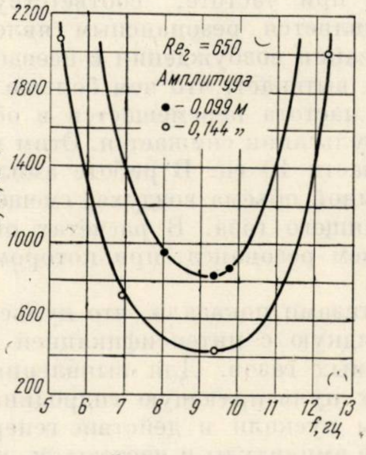


Рис. 18. — Зависимость интенсивности орошения, при которой наступает увлечение жидкости, от частоты и амплитуды пульсаций.

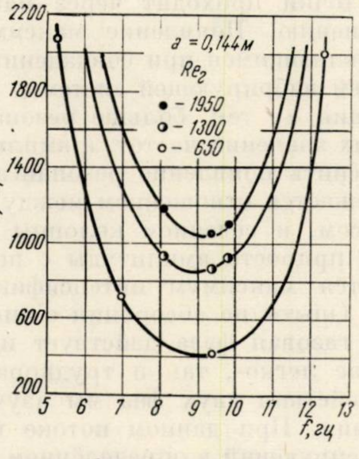


Рис. 19. — Зависимость интенсивности орошения, при которой наступает увлечение жидкости, от частоты и от числа *Re* газовой фазы.

скорости, вызванной пульсациями ($v_0 < 2\pi af \sin \omega t$) в период задержки, тогда для общей скорости получаются значения обратной величины по отношению к стенкам аппарата. При существующей инверсии скорости взаимодействие двух фаз сильнее, чем и объясняется снижение этого взаимодействия с повышением значения v_0.

ж) *Корреляции.* Массообмен двух фаз, из которых одна пульсируема, — сложная математическая задача, которая решается лишь анализом размерностей и экспериментальных данных.

Процесс диффузии пульсируемой жидкости для подобных геометрических систем описывается функцией типа

$$\varphi(d, v, \rho, \mu, D, k, f, a, L) = 0. \tag{9}$$

По размерным критериям можно найти вид этой функции, которая по π-теореме будет обладать шестью безразмерными группами. При исчислении этих групп и введении степени волнообразного движения Z^{14}:

$$Z = \frac{2\pi af}{v_0}$$

мы получаем

$$Sh = A\, Re^m\, Sc^n\, Z^p\, (a/d)^r\, (L/d)^q. \tag{10}$$

В отличие от установленного уравнения для стационарного течения [16] здесь введены степень волнообразного движения и два геометрических критерия.

Попытки коррелировать экспериментальные данные в одно уравнение не удались из-за большого числа переменных и резонансных эффектов, ведущих к появлению максимумов интенсификации. Частота этих максимумов зависит от числа Re газовой фазы и длины колонны. Однако удалось связать часть опытных данных при $Re_{г} = 650$ и $f < 9{,}3$ гц, т.е. для восходящей части кривых, представляющей наибольший интерес. На рис. 20 рассмотрен в логарифмических координатах общий коэффициент абсорбции в зависимости от $Re^{0,09} Z^{0,5}$. Было определено уравнение прямой, а именно

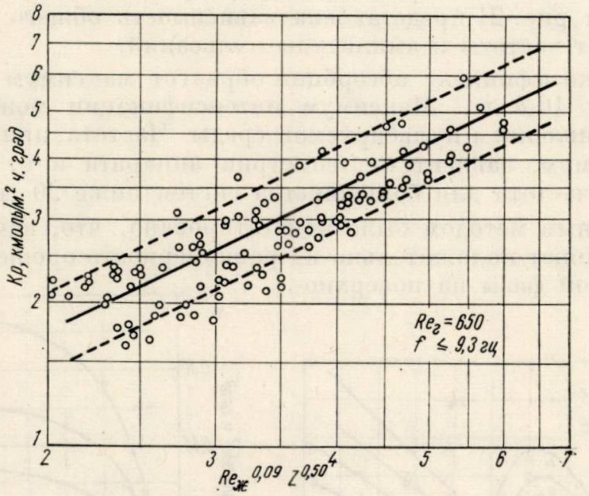


Рис. 20. — Корреляция экспериментальных данных.

$$\text{Кр} = 0{,}87\, Re_{ж}^{0,09}\, Z^{0,5}. \tag{11}$$

(ошибка определения $\pm$ 20%).

3. ПОГЛОЩЕНИЕ В НАСАДОЧНЫХ КОЛОННАХ

Мы уже показали, что применение пульсаций газовой фазы представляет интерес для промышленности, благодаря большой степени интенсификации. Этот метод мы распространили на обычный тип колонн, встречающихся наиболее часто в промышленности, а именно на насадочные колонны. [16]

---

[16] E. A. Bratu, „Operaţii şi utilaje în industria chimică", vol. II, Ed. Tehnică, Бухарест (1961).

В лабораторной установке, описанной выше, мы подменили колонну с орошающими стенками колонной с насадкой (диаметр — 80 мм, длина — 420 мм, высота насадки — 240 мм). Насадкой служили кольца *Рашига* (11 × 10,5 × 2,5 мм) с удельной поверхностью в 415 м^2/м^3 и свободным объёмом в 0,596 м^3/м^3. Рабочая система: воздух-аммиак-вода.

Мы изучали в частности факторы, определяющие новые аспекты процесса, а именно частоту и амплитуду пульсаций и условия течения двух фаз. На рис. 21 представлена зависимость общего коэффициента поглощения от частоты и амплитуды пульсаций.

Общий коэффициент абсорбции образует максимум при 7,2 гц и минимум при 10,4 гц. Максимум интенсификации можно объяснить резонансным явлением пульсируемой среды. Частота, при которой появляется максимум, зависит от геометрии аппарата и от амортизации. Критическая частота для большинства систем ниже 20 гц. [17]

Визуальным методом было констатировано, что, начиная от 4 гц, пульсации влияют положительно на равномерность орошения и распределения жидкой фазы на поверхности насадки.

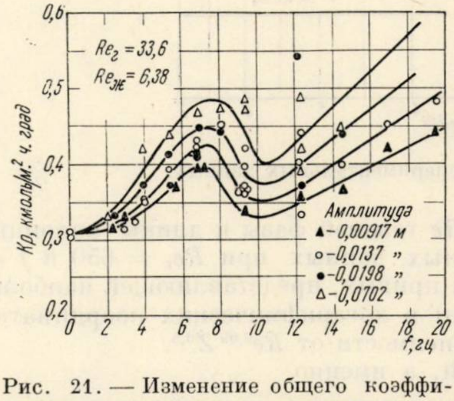


Рис. 21. — Изменение общего коэффициента поглощения в зависимости от частоты пульсаций при различных амплитудах.

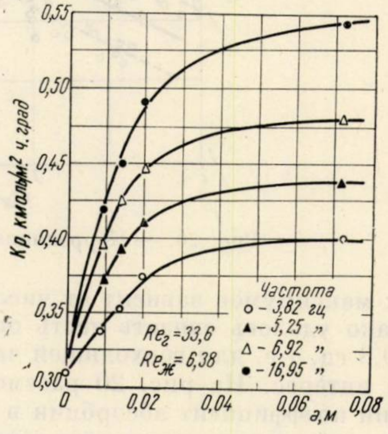


Рис. 22. — Изменение общего коэффициента поглощения в зависимости от амплитуды пульсаций.

Общий коэффициент поглощения сильно возрастает от амплитуды до определённого значения последней, потом повышение асимптотически устремляется к постоянному значению (рис. 22). Отсюда видно, что амплитуды порядка 20—30 мм вызывают большие эффекты интенсификации, а практически их создание в промышленных колоннах не представляет никакой трудности.

Благодаря сжатию рабочей среды, амплитуда будет зависеть от объёма газа, нагнетаемого насосом, от свободного сечения колонны и от давления. Однако из проведенных измерений давлений в колонне в период одного цикла вытекает, что максимальное отклонение составляет ± 3%, чем можно пренебречь.

---

[17] R. Lemlich, *Chem. Eng.*, **15**, 171 (1961).

Общий коэффициент поглощения зависит от значения числа *Re* газовой фазы (см. рис. 23).

Рост частоты пульсаций и числа $Re_г$ ведёт к сильному повышению коэффициента абсорбции. При больших значениях $Re_г$ относительное повышение коэффициента меньше, благодаря высокому значению общего коэффициента абсорбции для непульсированного течения.

Общий коэффициент поглощения для непульсированного течения повышается с ростом числа *Re* жидкой фазы, а затем становится независимым (рис. 24). В случае пульсируемого течения коэффициент возрастает линейно. При частоте в 19,4 гц наклон прямой больше, что означает бо́льшую зависимость от $Re_ж$. Одновременно с повышением последнего повышается нестабильность плёнки, т.е. можно легче повлиять на неё. При больших частотах и амплитудах газовая пульсируемая фаза действует сильнее на плёнки большей толщины. В таких условиях объясняется, почему для пульсируемого течения наклон прямых изменения коэффициента поглощения больше, когда амплитуда и частота пульсаций больше. Максимальная интенсификация в насадочных колоннах достигала 110%.

Многочисленные испытания корреляции опытных данных, полученных в абсорбционной насадочной колонне, приведены на рис. 25.

4. РАСХОД ЭНЕРГИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПУЛЬСАЦИЙ

Использование пульсаций приводит к улучшению поглощения в 2—3 раза по сравнению с обычными типами колонн, что позволяет сократить размеры аппаратов и расходов или получить более полное разделение компонентов. Пульсации производят механическим генератором, поэтому требуется рассчитать экономичность процесса.

а) *Теоретические доводы*. Расход энергии можно определить, если известно изменение давления генератора пульсаций в период одного цикла. Изменение давления было измерено при помощи специально построенного традуктора. Было установлено уравнение для расчёта давления и мощности.[18]

Были приняты во внимание следующие соображения:

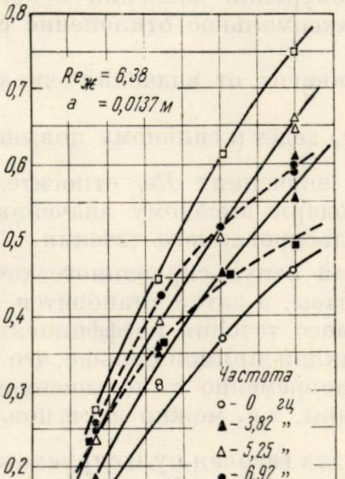
— под влиянием пульсаций следует преодолеть инерцию воздушного столба, трение и местное сопротивление;

— скорость во внутренней колонне считается равномерной;

— значения физических констант берутся при некоторых средних величинах давления и состава.

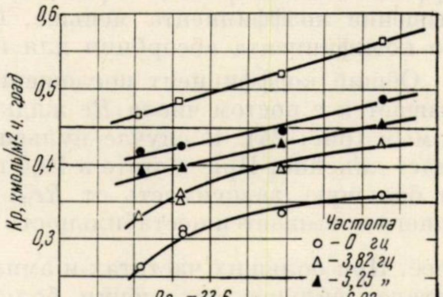
---

[18] A. G. Jealous и H. F. Johnson, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1159 (1955).



← **Рис. 23.** — Изменение общего коэффициента абсорбции в зависимости от $Re_г$.

Рис. 24. — Изменение общего коэффициента абсорбции в зависимости от $Re_ж$.



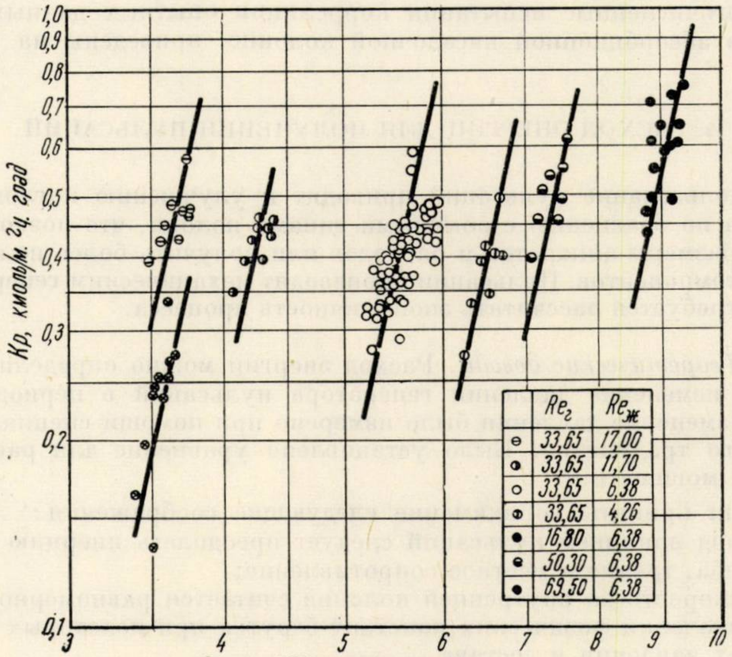


Рис. 25. — Корреляция опытных данных.

Колонна и линия пульсации представлены схематически на рис. 26. Абсорбционная колонна обладает длиной l_1, высотой h, а давление P_1 на вершине принимается постоянным.

Давление P_2 у основания колонны и P_3 генератора пульсаций изменяются синусоидально в период цикла. Через y обозначается расстояние части газа по вертикали относительно плоскости отсчёта.

Инерция газа. Полная разность давления вследствие инерции может быть рассчитана из сил, необходимых для ускорения массы газа в колонне и в трубе:

$$(P_2 - P_1)_i = \frac{l_1 \rho}{g} \left(\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}t^2} \right), \tag{12}$$

$$(P_3 - P_2)_i = \frac{l_2 \rho}{g} \frac{S_1}{S_2} \left(\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}t^2} \right); \tag{13}$$

получается:

$$(P_3 - P_1)_i = \frac{\rho}{g} \left(l_1 + l_2 \frac{S_1}{S_2} \right) \left(\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}t^2} \right) \cdot \tag{14}$$

Мощность, которую следует подать в точку с давлением P_3, можно рассчитать посредством умножения разности давления на сечение колонны и на скорость газа:

$$N_i = \frac{\rho}{g} S_1 (l_1 + l_2) \left(\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}t^2} \right) \left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} \right) \cdot \tag{15}$$

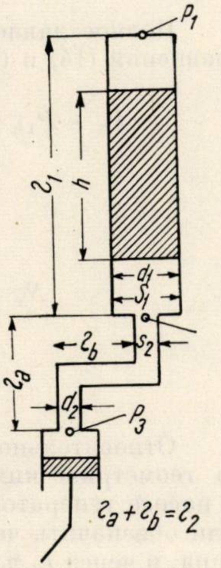


Рис. 26. — Линия пульсации.

Потери давления возникают благодаря трению и местным сопротивлениям. Перепад давления в насадочных колоннах расссчитывают, учитывая, что основное сопротивление вызвано насадкой:

$$(P_2 - P_1)_p = \lambda_1 \frac{h}{d_1} \frac{\rho}{2g} \left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} \right) \left| \left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} \right) \right| \cdot \tag{16}$$

Берётся абсолютное значение одной из производных, так как знак разности $P_2 - P_1$ может быть идентичным или отличный от $\mathrm{d}y/\mathrm{d}t$. Здесь λ_1 представляет собой коэффициент трения, рассчитанный для средних значений условий работы.

Перепад давления в трубе:

$$(P_3 - P_2)_p = \left(\lambda_2 \frac{l_2}{d_2} + \Sigma \zeta \right) \frac{\rho}{2g} \left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} \right) \left| \left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} \right) \right| \cdot \tag{17}$$

Полная разность давления будет:

$$(P_3 - P_1)_p = \left(\lambda_1 \frac{h}{d_1} + \lambda_2 \frac{\bar{l}}{d_2} + \Sigma \zeta \right) \frac{\rho}{2g} \left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} \right) \left| \left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} \right) \right| \cdot \tag{18}$$

Необходимая мощность для подавления трений и местных сопротивлений дана уравнением

$$N_p = \frac{\rho}{2g}\left[\lambda_1 S_1 \frac{h}{d_1} + \left(\lambda_2 \frac{l_2}{d_2} + \Sigma\zeta\right) S_2\right]\left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}\right)^3. \tag{19}$$

Полное давление и полная мощность получаются суммированием уравнений (14) и (18), соответственно (15) и (19):

$$(P_3 - P_1)_t = \frac{\rho}{g}\left(l_1 + l_2 \frac{S_1}{S_2}\right)\left(\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}t^2}\right) + \frac{\rho}{2g}\left(\lambda_1 \frac{h}{d_1} + \lambda_2 \frac{l_2}{d_2} + \Sigma\zeta\right)\left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}\right)\left|\left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}\right)\right|, \tag{20}$$

$$N_t = \frac{\rho}{g}\left\{S_1 (l_1 + l_2)\left(\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}t^2}\right) + \frac{1}{2}\left[\lambda_1 S_1 \frac{h}{d_1} + \left(\lambda_2 \frac{l_2}{d_2} + \Sigma\zeta\right) S_2\right]\left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}\right)^2\right\}\left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}\right). \tag{21}$$

Относительно механизма передачи движения можно получить, по геометрическим соображениям, уравнение (22) для перемещения y_1 насоса генератора пульсаций по сравнению с некоторой плоскостью, если обозначить через R радиус круга, описываемого сектором кривошипа, и через L_1 длину шатуна:

$$y_1 = R\left(\sin\alpha - \frac{L_1}{R} + \sqrt{\left(\frac{L_1}{R}\right)^2 - \cos^2\alpha}\right). \tag{22}$$

Для перемещения y порции газа в колонне уравнение (22) следует помножить на отношение a/R, где a — амплитуда в колонне. Если член под знаком корня полученного уравнения разложить в ряд по теореме бинома и исчислить производные первого и второго порядка, то будем иметь:

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} = 2\pi a f\left[\cos\alpha + \frac{R}{L_1}\cos\alpha\sin\alpha + \frac{1}{2}\left(\frac{R}{L_1}\right)^3 \cos^3\alpha\sin\alpha + \ldots\right] \tag{23}$$

и

$$\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}t^2} = -(2\pi f)^2 a\left[\sin\alpha - \frac{R}{L_1}(1 - 2\sin^2\alpha) - \frac{1}{2}\left(\frac{R}{L_1}\right)^3 \cos^2\alpha\,(1 - 4\sin 2\alpha) - \ldots\right]. \tag{24}$$

Когда R/L_1 стремится к нулю ($L_1 \gg R$), получается простое гармоническое движение. В расчётах достаточно принять один термин коррекции. [18]

б) *Экспериментальная часть*. Для определения изменений давления в период одного цикла в точках, соответствующих давлениям P_2 и P_3 (рис. 26), мы использовали традуктор давления. На рис. 27дана схема установки.

Традуктор давления состоит из металлического корпуса 1, предусмотренного штуцером, соединяющимся с местом измерения давления. На корпусе 1 имеется на верхней части резиновая пластинка 2, закреплённая двумя фланцами. Под влиянием давления пластинка деформируется и перемещает подвижной контакт 3 по сопротивлению 4. Установка предусмотрена источником 5 постоянного тока (аккумулятор в 4 *в*) и катодным осциллографом 6 с двумя „зайцами" (Krizik *D* 581).

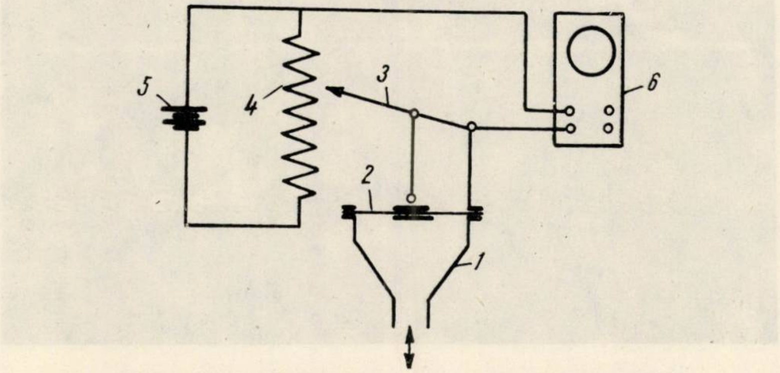
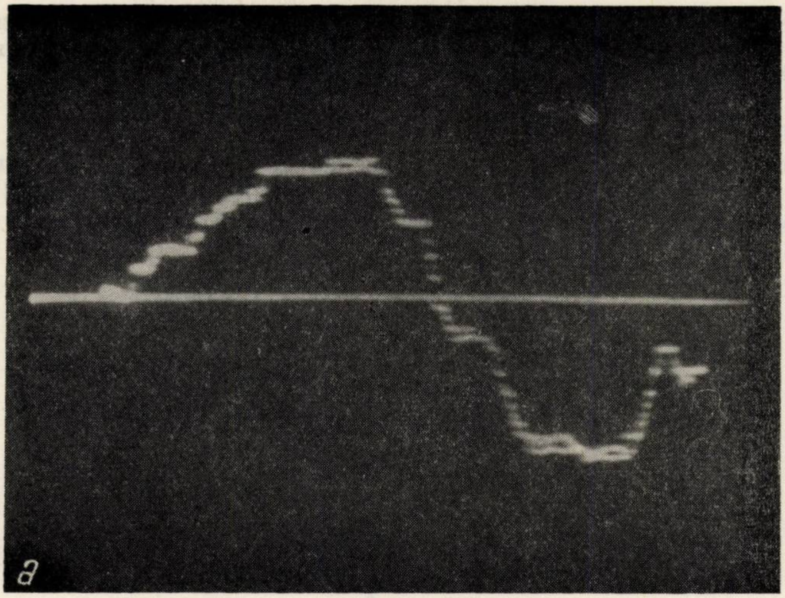


Рис. 27. — Схема установки для определения изменений давления за время одного цикла.

Под действием пульсаций пластинка перемещается вверх и вниз, передавая соответственно такое движение подвижному контакту 3. Напряжение тока, получаемого осциллографом 6 от аккумулятора 5 будет изменяться в зависимости от перемещения контакта 3, что вызывает в свою очередь вертикальное перемещение „зайца". На экране осциллографа получаются кривые более или меннее сунусоидальные, передающие изменение давления во время одного периода в точке соединения традуктора. Последний был эталонирован манометрами с водой и с ртутью.

Мы определяли изменения давления в течение одного периода в зависимости от частоты, амплитуды и длины колонны при различных значениях числа *Re* газовой фазы. На рис. 28 даются фото осциллограмм изменения давлений у основания абсорбционной колонны для $a = 0{,}0137$ м. Давление повышается, достигает максимума, потом спадает до нулевого значения, становится отрицательным по отношению к давлению воздуха и снова возрастает. Максимум и минимум давлений одного цикла зависят от частоты пульсаций. Начиная от значения частоты в 2 гц, максимум и минимум давления возрастают с частотой, доходят до максимальных значений приблизительно в 7 гц, проходят через минимум и снова возрастают (рис. 29). Давление выражено в мм вод. ст.



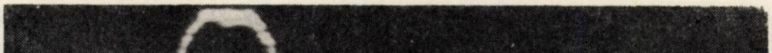
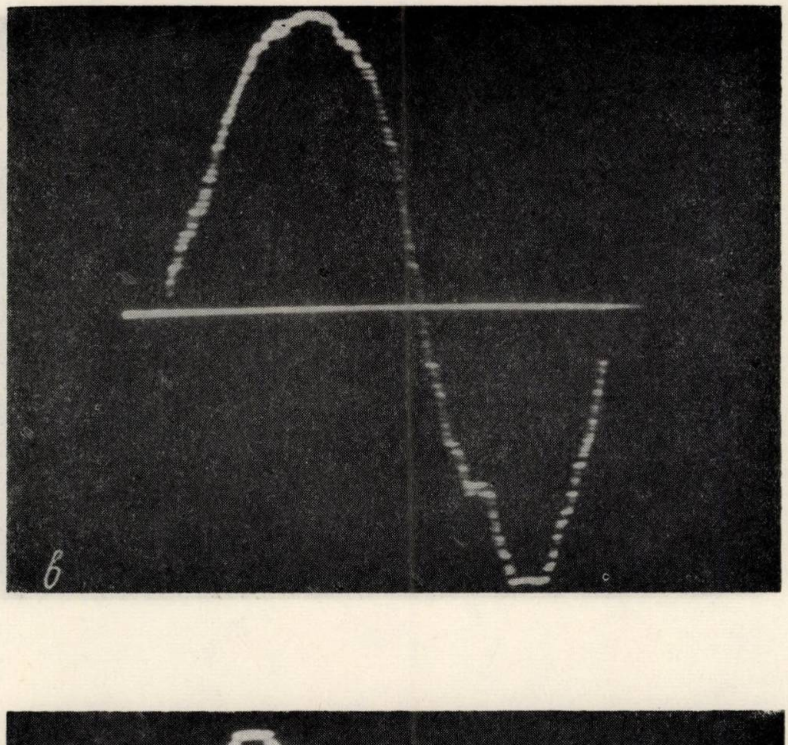


Рис. 28. — Изменение давления P_2 во время одного цикла при различных частотах.

а) f = 3,81 гц. б) f = 5,25гц



в) $f = 6{,}92$ гц. г) $f = 9{,}33$ гц.

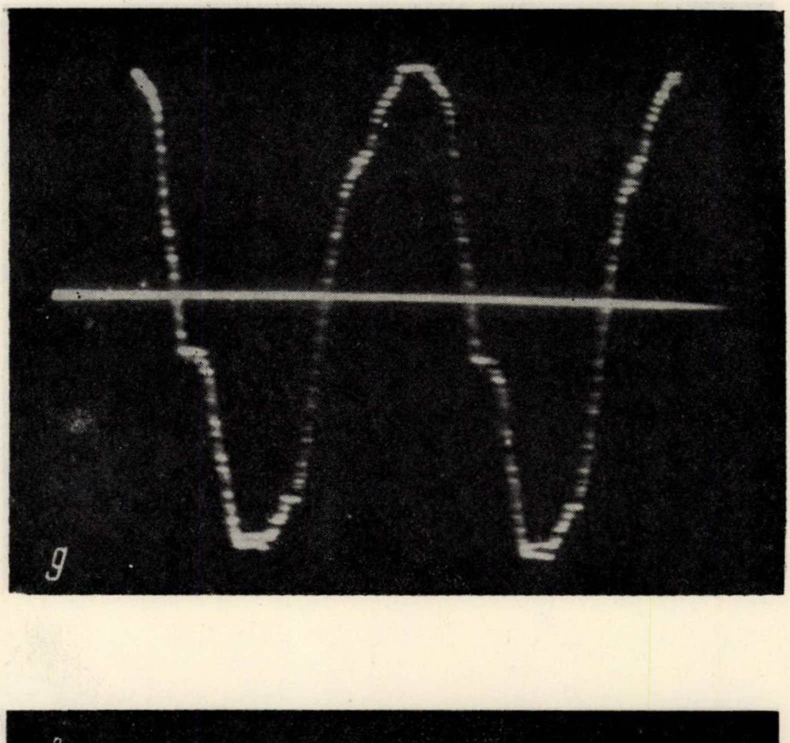
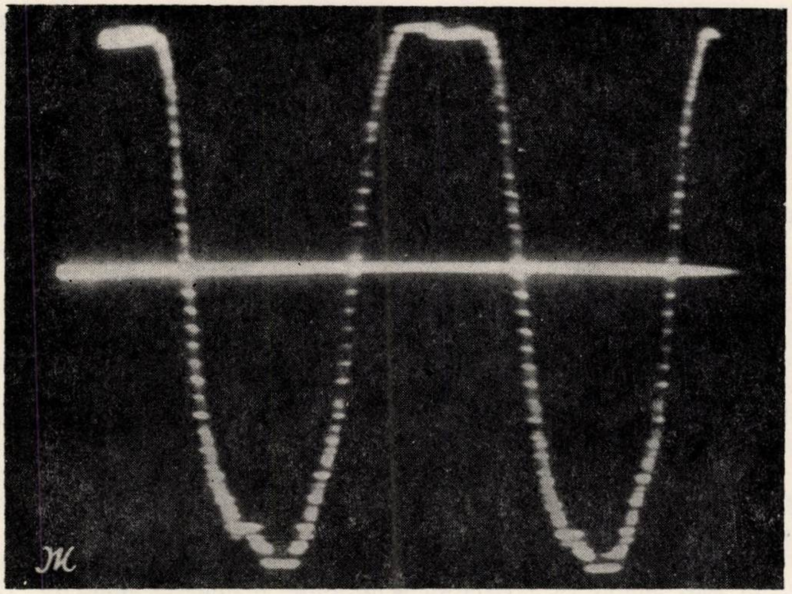


Рис. 28 — Изменение давления P_2 во время одного цикла при различных частотах.

д) $f = 12{,}33$ гц. е) $f = 14{,}42$ гц.



ж) $f = 16{,}91$ гц.

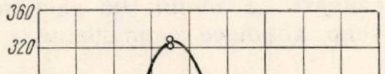


Рис. 29. — Изменение максимума и минимума давлений в абсорбционной колонне в зависимости от частоты.

Кривые рис. 29 представляют максимумы и минимумы давления для осциллограмм рис. 28. Значения давления определены в зависимости от показаний эталонного вольтметра осциллографа.

Внутренние кривые рис. 29 представляют изменения максимума и минимума давления в зависимости от частоты пульсаций при меньшей амплитуде. Из представленных ранее результатов (рис. 21) вытекает, что приблизительно при 7 гц общий коэффициент абсорбции представляет максимум, который объясняется резонансным явлением. Наличие максимума и минимума давления при одной и той же частоте указывает ещё раз на существование резонансного явления.

На рис. 30 дано изменение максимума и минимума давления в зависимости от реальной амплитуды в абсорбционной колонне с насадкой. Максимум и минимум давления сильно возрастают с амплитудой пульсаций.

Из серии других экспериментов констатировано, что изменение давления в абсорбционной колонне зависит от условий течения газовой фазы. По мере повышения числа *Re* для газовой фазы до критического значения изменения давления незначительны, но при бо́льших значениях частоты давление становится независимым от частоты.

На основе уравнений, установленных в последней части работы, мы рассчитали разность давления в колонне и расход энергии. В условиях опытов наибольший расход энергии представлял 8,7 ватт. На рис. 31 представлена разность давления благодаря инерции и трениям, а также и полная разность давления (по расчётным и экспериментальным данным). Получено хорошее совпадение.

ВЫВОДЫ

На основе проведённых исследований и различных соображений, связанных с опытными данными, установлены следующие положения:

1) Применение пульсаций в газовой фазе представляет собой эффективный метод интенсификации операции поглощения. В лабораторных условиях мы получали интенсификацию в колоннах с орошаемыми стенками до 210% и в насадочных колоннах—до 110%.

2) Степень интенсификации возрастает с повышением частоты пульсаций. Повышение представляет максимум при резонансной частоте. В зависимости от условий эксперимента максимум интенсификации находится в интервале от 5 до 12 гц.

3) Амплитуда пульсаций является параметром, существенно влияющим на абсорбцию. Общий коэффициент абсорбции повышается с возрастанием частоты пульсаций. В колоннах с орошаемыми стенками такое повышение линейно, а в насадочных колоннах вначале коэффициент очень сильно возрастает с амплитудой, а потом асимптотически устремляется к постоянному значению. Для большой интенсификации достаточны амплитуды в 20—30 мм.

4) Общий коэффициент абсорбции зависит в незначительной степени от числа *Re* жидкой фазы. Такая слабая зависимость появля-

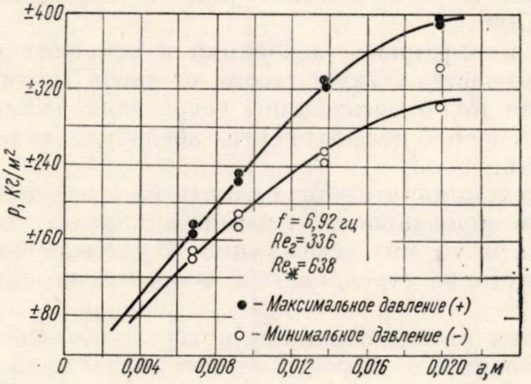


Рис. 30. — Изменение максимума и минимума давления в зависимости от реальной амплитуды.

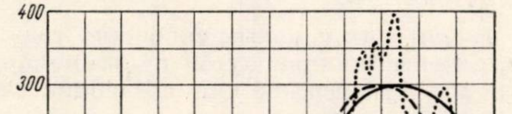


Рис. 31. — Изменение разностей давлений во время одного цикла.

ется при больших частотах и амплитудах, в частности при числах *Re* больших, чем 1700.

5) Общий коэффициент абсорбции в условиях пульсаций и без них сильно повышается в зависимости от числа *Re* газовой фазы. По мере возрастания $Re_г$ относительное возрастание становится меньшим, благодаря повышению коэффициента абсорбции в тех же условиях, но без пульсаций.

6) Геометрия аппарата может влиять на абсорбцию, а именно максимум интенсификации зависит от длины аппарата. Диаметр аппарата не влияет на максимум интенсификации. С уменьшением диаметра констатируется некоторое стремление к возрастанию коэффициента абсорбции.

7) Максимум интенсификации, который объясняется появлением резонансного явления, не зависит от амплитуды пульсаций и от числа *Re* жидкой фазы, но зависит от длины аппарата и от числа *Re* газовой фазы.

8) Между пульсируемыми газовой и жидкой фазами наступает взаимодействие, что́ выявлено определением парциальных коэффициентов абсорбции. Парциальный коэффициент абсорбции жидкой фазы повышается с возрастанием частоты и амплитуды пульсаций.

9) При резонансной частоте могут появляться явления захлёбывания, когда пульсируемая жидкая фаза увлекается газовой фазой в виде капель. Захлёбывание появляется легче при резонансных частотах, больши́х амплитудах и малых скоростях газа.

10) Процесс интенсификации путём пульсирования газовой фазы можно применять для интенсификации абсорбции легко- и труднорастворимых газов.

11) Давление внутри колонн во время одного периода изменяется приблизительно синусоидально. Максимальное и минимальное значения давления зависят от частоты и амплитуды пульсаций. При резонансной частоте минимум и максимум давления достигают наибольших значений.

12) Расход энергии, необходимой для получения пульсаций в газовой фазе в абсорбционной колонне, очень мал. В лабораторных условиях наибольший расход энергии для пульсирования абсорбционной колонны с насадкой представлял приблизительно 8,7 ватт.

13) Метод интенсификации абсорбции пульсированием газовой фазы можно применять в промышленности в насадочных колоннах. Это представляет значительный интерес для практики, так как получается увеличение общего коэффициента поглощения в два-три раза с малым дополнительным расходом энергии.

ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	амплитуда пульсаций, м
A	постоянная
c	скорость звука, м/сек
C	постоянная
d	диаметр аппарата, м

D	коэффициент диффузии, м^2/сек
f	частота пульсаций, гц
F	возбуждающая сила, кг
h	высота насадки, м
k	парциальный коэффициент абсорбции, кмоль/м^2 час атм; м /час
K	общий коэффициент абсорбции, кмоль/м^2 час атм
l	длина внутренней стеклянной палочки, м
L	длина колонны, м
m	показатель степени
n	показатель степени
N	мощность, киловатт
p	показатель степени
P	давление, кг/м^2
q	показатель степени
r	показатель степени
r_m	постоянная, характеризующая механическое сопротивление системы
S	поверхность поперечного сечения, м^2
t	время, сек
V	интенсивность орошения, кг/м час, кг/м^2 час
v	скорость, м/сек
v_0	исходная скорость газа, м/сек
x	текущее перемещение, м
z	постоянная, характеризующая упругость системы
Z	степень волнообразного движения
y	положение точки относительно плоскости отсчёта
Re	критерий Рейнольдса
Sc	критерий Шмидта
Sh	критерий Шервуда
α	угол, рад
ρ	плотность, кг/м^3
μ	динамическая вязкость, кг/м сек
λ	коэффициент трения
ζ	коэффициент местного сопротивления
Δp_m	средний перепад давления

Показатели

l или ж	жидкая фаза
g или г	газовая фаза
р	условия пульсации

Revue Roumaine de Chimie, 11, 621–649 (1966)

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 651–656 (1966)

NEW METHODS FOR THE DETERMINATION OF ORGANO-MERCURIC COMPOUNDS USED AS FUNGICIDES. III

THE ALKALIMETRIC DETERMINATION OF ORGANO-MERCURIC FUNGICIDES OF THE R–Hg–X TYPE

IOAN DRĂGUŞIN and NICOLAE TOTIR
Borzeşti Chemical Works

Received June 5, 1965

A general method for the determination of organo-mercuric fungicides of the R–Hg–X type, technical or conditioned, without previous mineralization, is presented. The method consists in extraction with dimethylformamide or dioxan at room-temperature of the active substance and titration with alkaline hydroxides in the presence of thymolphtalein. The described method, combined with the argentometric method, permits the successive determination of the halogenated and unhalogenated organo-mercuric fungicides of a mixture.

In a previous paper[1, 2] a rapid method for the determination of halogenated organo-mercuric compounds of the R–Hg–X type has been described. It is based on alkaline hydrolysis of the organo-mercuric combination dissolved in dimethylformamide or dioxan and the argentometric determination of the resulting alkaline halide.

This simple and rapid method has the disadvantage of being applicable only to the determination of halogenated organo-mercuric compounds.

For this reason a general determining method for this type of organomercuric combinations, halogenated or nonhalogenated, has been developed.

The method is based on alkalimetric titration of organo-mercuric combinations dissolved in one of the mentioned solvents, using thymolphthalein as indicator.

This method permits the determination of halogenated and unhalogenated organo-mercuric compound mixtures.

---

[1] I. Drăguşin and N. Totir, *Rev. Chim. (Bucureşti)*, **15**, 112 (1964).

[2] I. Drăguşin and N. Totir, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. Bucarest*, **13**, 947 (1965).

PRINCIPLE AND THEORETICAL DISCUSSION OF THE METHOD

As shown in our previous paper,[1,2] the organo-mercuric combinations of the R—Hg—X type are hydrolized at room temperature by alkaline hydroxides. The results are water-soluble organo-mercuric hydroxides, with a very low basicity.

Owing to this, organo-mercuric combinations, previously dissolved in dimethylformamide or dioxan, could be titrated with aqueous solutions of alkaline hydroxides in the presence of acid-base indicators. The basicity of organic hydroxides being practically null, the pH will remain constant during the whole titration. The equivalence point will be marked by an abrupt variation of the pH, due to the excess alkaline hydroxide.

Tentative determinations of halogenated organo-mercuric compounds have shown that the indicator colour change is very slow and unprecise and takes place much before the equivalence point. Therefore, to obtain precise reproducible data it is necessary to determine argentometrically the alkaline halide resulting by hydrolysis.[1,2]

If nonhalogenate organo-mercuric combinations are titrated alkalimetrically, the colour change is sufficiently clear and near to the equivalence point. Consequently, these substances can be determined with good results.

A closer study of the particular behaviour of halogenated organomercuric compounds has shown that in a neutral medium hydrolysis is not complete, as an equilibrium is established in the solution:

$$R{-}Hg{-}X + MeOH \rightleftharpoons R{-}Hg{-}OH + MeX \qquad (I)$$

The phenomenon is due to the presence of the alkaline halide (MeX) in the solution resulting through hydrolysis, which in neutral medium tends to displace the equilibrium to the left. In basic medium the equilibrium is completely displaced to the right.

To clear this point, potassium iodide or another alkaline halide has been added in excess to the organo-mercuric halide solution, treated with alkaline hydroxide up to the equivalence point. Owing to the complete shifting to the left of the equilibrium, the alkaline hydroxide is freed and the solution turns to a deep red in presence of phenolphthalein.

The same phenomenon takes place in the case of adding alkalins halides to nonhalogenated organo-mercuric combination solutions, previously titrated with alkaline hydroxides.

To obtain reliable proofs and supplementary data, different organomercuric combinations of the R—Hg—X type in dioxan water solution 1 :1 have been passed through a column fitted with ion exchange resins of the R—OH type. Solutions of the corresponding organo-mercuric hydroxides with a neutral reaction, not producing the colour change of the phenolphthalein, were obtained in this way.

The reaction takes undoubtedly place according to equation:

$$R{-}Hg{-}X + R'{-}OH = R{-}Hg{-}OH + R'X \qquad (II)$$

a fact which confirms our hypothesis regarding the hydrolysis of organo-mercuric combinations with formation of organo-mercuric hydroxides and alkaline salts (I).

Adding alkaline halides in excess to the organo-mercuric hydroxides solutions thus obtained, the reaction (I) shifts quantitatively leftwards with formation of halogenated organo-mercuric compounds and release of alkaline hydroxide. The reaction is quantitative and the resulting alkaline hydroxide can be titrated with acids in the presence of acid-base indicators.

The organo-mercuric anion (X^-) is not entirely retained on the anionite-resin (92–95%), and therefore a method of analysis based on this principle cannot be worked out.

It is worth mentioning that the presence in the solution of other salts than halides does not change the equilibrium, so that the nonhalogenated organo-mercuric combinations can be determined alkalimetrically, as mentioned above. Alkaline acetates, sulphates or nitrates added to organo-mercuric hydroxides solutions, have no influence on the equilibrium, the solution remaining neutral in the presence of phenolphthalein.

From the above mentioned facts it is clear that by the alkalimetric method only nonhalogenated organo-mercuric combinations can be determined.

For the alkalimetric determination of halogenated organo-mercuric compounds, owing to their particular behaviour, the previous blocking of the halogen ion resulting from hydrolysis by precipitation with silver halide is necessary. By means of this contrivance, the titration of the halogenated organo-mercuric compounds can be achieved with good results, as in the case of nonhalogenated combinations, but the method is less precise than the argentometric method.

This method is of special interest as it permits the determination of a mixture of halogenated and unhalogenated organo-mercuric compounds. In a sample neutralized with alkaline hydroxides in the presence of thymolphthalein, the halogen ion is determined by argentometric titration. In another sample, after precipitation of the halogen ion by silver halide, the sum of both organo-mercuric combinations of the mixture is determined alkalimetrically.

RESULTS

The method has been verified on pure substances, thus obtaining acceptable results as regards precision and reproducibility. For halogenated substances, parallel determinations have also been made by the argentometric method (table 1). It may be noticed in this case that the alkalimetric method gives systematical errors with a minus difference of 1–2% against the real errors, differing by this from the argentometric method, whose errors are of maximum ± 1% (average error ± 0.5%).

Table 1

Control of alkalimetric method on pure substances

No.	Substance analysed	Quantity analysed (g)	Determined by alkalimetric method			Determined by argentometric method		
			g	%	error %	g	%	error %
1	C_2H_5HgCl	0.1704	0.1683	98.8	−1.2	0.1696	99.5	−0.5
2	,,	0.2346	0.2318	98.7	−1.3	0.2354	100.5	+0.4
3	C_2H_5HgBr	0.1868	0.1841	98.0	−2.0	0.1870	100.1	+0.1
4	C_6H_5HgCl	0.1920	0.1894	98.6	−1.4	0.1902	99.1	−0.9
5	$C_6H_5HgOOC-CH_3$	0.1882	0.1860	98.8	−1.2	—	—	—
6	,,	0.1882	0.1860	98.8	−1.2	—	—	—
7	,,	0.1794	0.1777	99.0	−1.0	—	—	—

Nevertheless, owing to the content of active substance in the conditioned products (2−2.5%), the results obtained through the alkalimetric method compared to the classical gravimetric one (based on mineralization of the product and determining of mercury as HgS) are within admissible limits (table 2).

Table 2

Alkalimetric determination of ethyl mercury chloride and phenyl-mercury acetate from the talc conditioned products

No.	Active substance in conditioned product	Active substance, %		
		Existing	Gravimetrically determined	Alkalimetrically determined
1	C_2H_5HgCl	2.10	2.04 2.06	2.05 2.04
2	,,	2.00	1.98 1.93	1.95 1.96
3	$C_6H_5HgOOC-CH_3$	2.00	1.97 1.98	1.97 1.94
4	,,	2.20	2.18 2.18	2.15 2.17

Table 3

Mixed argentometric and alkalimetric determinations of ethylmercury chloride and phenylmercury acetate synthetic mixtures

No.	C_2H_5HgCl			$C_6H_5HgOOC-CH_3$		
	Existing (g)	Determined (g)	Determined (%)	Existing (g)	Determined (g)	Determined (%)
1	0.1462	0.1454	99.4	0.1624	0.1603	98.3
2	0.1216	0.1221	100.4	0.1650	0.1631	98.8
3	0.1288	0.1283	99.6	0.1484	0.1464	98.6
4	0.1536	0.1537	100.2	0.1718	0.1695	98.7

The results obtained by analysis of synthetic mixtures of ethylmercury chloride and phenylmercury acetate, making use successively of the argentometric and alkalimetric method, are presented in table 3.

EXPERIMENTAL

1. *Analysis of technical products*

An amount of 0.2 to 0.3 g of the technical product is dissolved by stirring at room temperature with 15—20 ml dimethylformamide, after which the solution is titrated with a 0.1 sodium hydroxide solution in the presence of thymolphthalein up to a clear light blue colour. The solution is then diluted with distilled water to a 100—120 ml volume.

The decoloured solution is furthermore titrated with sodium hydroxide till its colour changes into blue.

For unhalogenated organo-mercuric compounds the colour change corresponds to the equivalence point.

In case of halogenated organo-mercuric compounds determination, a previous test by alkalimetric titration as described above is made for orientation. To obtain real results, a second sample is taken and titrated with sodium hydroxide till a blue colour is obtained. After dilution, silver nitrate is added in small excess as against the halogen content (approximately an excess of 1 ml silver nitrate solution 0.1 n as against the hydroxide consumption of the first alkalimetrically titrated sample).

Sodium hydroxide titration is then pursued in the presence of the silver halide precipitate till the solution turns clearly to blue.

2. *Analysis of conditioned products*

An amount of 20—25 g powder of the conditioned product is weighed and stirred 1 to 2 minutes at room temperature with 50 ml dimethylformamide. After filtration in an aliquot, the content of active substance is determined.

3. *Analysis of halogenated and unhalogenated organo-mercuric compound mixtures*

An orientative alkalimetric titration is followed by the argentometric titration of the halide (note I).

To another sample, after the initial adding of hydroxide and dilution, an equal quantity of 0.1 N $AgNO_3$ is added after which the titration with hydroxide is pursued and the total amount of both substances is thus obtained.

Making the difference, the amounts of both substances contained in the mixture are determined.

CONCLUSIONS

The method presented in this paper is simple, rapid and lasts no more than approximately 30 minutes. It permits the alkalimetric determination of the active substance in technical or conditioned fungicides, halogenated or unhalogenated.

The alkalimetric method, applied to the determination of organomercuric halogenated fungicides, gives less precise results than the argentometric method.

This method has a special importance as together with the argentometric method, it can be applied to the determination of mixtures made of halogenated and nonhalogenated fungicides.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 657–667 (1966)

ANORGANISCHE SALZE DER DILITURSÄURE

F. MIHAI

aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Universität Timişoara

Eingegangen am 7. September 1965

Es werden die anorganischen Salze der Dilitursäure mit zweiwertigen Metallen untersucht. Mit Hilfe der analytischen und thermogravimetrischen Methode wird die Zusammensetzung dieser Salze bestimmt : Me (II) $R_2 \cdot 8H_2O$. Aus dem thermischen Verhalten wird die Art und Weise der Entfernung der Wassermoleküle abgeleitet. Aus kinetischen Bestimmungen geht hervor, daß die Aktivierungsenergie im Dehydrationsverfahren von dem Kationenradius abhängig ist. Aus der Gleichartigkeit der IR-Spektren ist ersichtlich, daß es sich um ionische Salze handelt, während aus der Verschiebung der Schwingungsfrequenz des Oxydrils gegen kleinere Wellenzahlen der Einfluß der Größe des Kations auf die Bindungsstärke der Wassermoleküle abgeleitet wird.

Die anorganischen Salze der Dilitursäure (5-Nitrobarbitursäure) sind noch aus dem vorigen Jahrhundert bekannt.[1-2]

Die Literaturhinweise beziehen sich auf die Zusammensetzung, die thermische Stabilität und auf die Verwendungsmöglichkeit einiger dieser Salze zu Bestimmungszwecken.[3-5]

Da die Angaben genügend widerspruchsvoll erscheinen, wurde eine Wiederaufnahme der Untersuchungen dieser Salze durch verschiedene Methoden als nützlich erachtet, um die Zusammensetzung, die praktischen Anwendungsmöglichkeiten im Labor und einige Eigenschaften genau angeben zu können.

Die Dilitursäure wird von der Barbitursäure durch die Ersetzung eines Wasserstoffatoms der Methylengruppe mit einer NO_2-Gruppe abgeleitet, wodurch die Beweglichkeit des an der Methylengruppe verbliebenen

---

[1] A. SCHLIESPER, *Liebigs Ann. Chem.*, **56**, 24 (1845).

[2] A. BAYER, *Liebigs Ann. Chem.*, **128**, 214 (1863).

[3] H. FREDHOLM, *Z. analyt. Chem.*, **104**, 400 (1936).

[4] C. REDEMANN und C. NIEMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 590 (1940).

[5] R. CERNĂTESCU, M. PONI, M. BOSTAN und I. ZAHARIA, *Anal. Şti. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, Sect. I*, **1**, 255 (1955).

Wasserstoffatoms vergrößert wird. Sie ist eine starke Säure und wirkt in alkalischen Lösungen als dreibasische Säure.[6]

Die anorganischen Salze der Dilitursäure sind mikrokristalline Niederschläge, die in Alkohol und Äther praktisch unlöslich sind und sehr gut filtriert werden können. Durch unmittelbares Abwägen der Niederschläge[7] kann der Metallgehalt bestimmt werden, weil dieser in einer geringen Menge an einer Verbindung mit großer Molekularmasse beteiligt ist.[8]

Der Wassergehalt, bzw. die Zahl der gebundenen Wassermoleküle kann berechnet werden, indem man folgende Verhältnisgleichung anwendet:

$$\frac{\mathrm{Me(II)}\,\mathrm{R}_2 . x\mathrm{H}_2\mathrm{O}}{M_s} = \frac{G_p}{G_s}\ \mathrm{mg/mg\ und}\ x = \frac{1}{\mathrm{H}_2\mathrm{O}}\left[\frac{G_p}{G_s} M_s - \mathrm{Me\,(II)\,R}_2\right]$$

wo

R — Radikal der Dilitursäure ($C_4H_2O_3N_2NO_2$); Me — Atommasse des Metalls; x — Zahl der Wassermoleküle; G_p — Gewicht des Niederschlags; M_s — Molekularmasse der zu fällenden Substanz; G_s — Gewicht der gelösten Substanz.

Tabelle 1 weist die Ergebnisse der Analyse für einige Salze auf, die wie oben berechnet wurden.

Tabelle 1

Substanz die gefällt wird, mg	Me (II) R_2 . xH_2O, mg	x	Me %		E %
			gef.	*ber.*	
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 79,4	$CuR_2 \cdot xH_2O$ 256,7	8,0	Cu 37,23	37,28	−0,12
$Zn(CH_3-COO)_2 \cdot 2H_2O$ 180,2	$ZnR_2 \cdot xH_2O$ 457,2	8,0	Zn 29,95	29,80	+0,50
$3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ 154,3	$CdR_2 \cdot xH_2O$ 362,0	8,0	Cd 43,90	43,85	+0,10
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 201,9	$FeR_2 \cdot xH_2O$ 393,7	7,9	Fe 19,98	20,07	−0,50
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 176,9	$CoR_2 \cdot xH_2O$ 352	8,0	Co 20,21	20,25	−0,2
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 192,0	$NiR_2 \cdot xH_2O$ 359,7	7,85	Ni 20,10	20,18	−0,4
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 131,8	$MgR_2 \cdot xH_2O$ 333,3	8,10	Mg 11,98	11,96	+0,17
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 170,5	$BaR_2 \cdot xH_2O$ 360,1	1,91	Ba 56,02	56,22	−0,3

---

[6] W. Hückel, „Theoretische Grundlagen der organischen Chemie", 1. Bd., 8. Aufl., Leipzig 1956, S. 291.

[7] I. Dick, *Z. analyt. Chem.*, **77**, 352 (1929).

[8] I. Dick und F. Mihai, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **3**, 67 (1956), 61, 67 und 73 (1957).

Die Zusammensetzung der metallischen Diliturate wurde ebenfalls durch thermogravimetrische Analyse nach folgendem Schema festgestellt:

$$A_{\text{fest}} \longrightarrow B_{\text{fest}} + C_{\text{gasf.}}$$

da die Berechnungen gemäß der Verhältnisgleichung ausgeführt werden können:

$$\frac{M_A}{M_B} = \frac{G_A}{G_B} \text{ mg/mg}$$

M_A und M_B — Molekularmassen im Zustand A und B;
G_A und G_B — Gewicht der Substanzen im Zustand A und B.

Die metallischen Diliturate im Zustande A sind Hydrate von der Form: $\mathrm{Me(II)\ R_2 \,.\, }x\mathrm{H_2O}$. Hieraus kann die Zahl der Wassermoleküle berechnet werden, wobei das Endprodukt ein Oxyd ist:

$$\frac{\mathrm{Me(II)\,R_2 .}\,x\mathrm{H_2O}}{\mathrm{MeO}} = \frac{G_A}{G_B} \text{ mg/mg} \quad \text{und } x = \frac{1}{\mathrm{H_2O}}\left[\frac{G_A}{G_B}\mathrm{MeO} - \mathrm{Me(II)R_2}\right]$$

Aus derselben Bestimmung wird auch der Metallgehalt berechnet:

$$\mathrm{Me\%} = \frac{G_B}{G_A} \cdot \frac{\mathrm{Me}}{\mathrm{MeO}} \cdot 100$$

Tabelle 2 stellt die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse dar.

Tabelle 2

Substanz mg	Oxyd mg	x	Me %		E %
			gef.	*ber.*	
$\mathrm{CuR_2 \cdot }x\mathrm{H_2O}$ 249,2	CuO 35,9	8,1	Cu 11,01	11,52	−0,01
$\mathrm{ZnR_2 \cdot }x\mathrm{H_2O}$ 384,0	ZnO 41,9	8,0	Zn 11,85	11,80	+0,37
$\mathrm{CdR_2 \cdot }x\mathrm{H_2O}$ 414,3	CdO 88,2	8,1	Cd 18,63	18,71	−0,41
$\mathrm{FeR_2 \cdot }x\mathrm{H_2O}$ 146,1	$\mathrm{Fe_2O_3}$ 21,5	8,0	Fe 10,29	10,26	+0,25
$\mathrm{CoR_2 \cdot }x\mathrm{H_2O}$ 184,2	$\mathrm{Co_3O_4}$ 27,0	8,0	Co 10,76	10,77	−0,1
$\mathrm{NiR_2 \cdot }x\mathrm{H_2O}$ 133,0	NiO 18,3	7,8	Ni 10,81	10,73	+0,7
$\mathrm{MgR_2 \cdot }x\mathrm{H_2O}$ 382,2	MgO 30,2	7,9	Mg 4,76	4,75	+0,2

Die durch die thermogravimetrische Methode erzielten Ergebnisse stimmen mit den durch die chemische Analyse erhaltenen überein. Diese Salze werden folgendermaßen formuliert:

$$\mathrm{Me\ (II)\ R_2 \cdot 8H_2O}$$

Um die Art und Weise anzugeben in welcher das Wasser entfernt wird, wurde eine isotherme Erhitzung vorgenommen. Die Veränderung der Masse der der Erhitzung unterworfenen Probe wurde thermogravimetrisch verfolgt.[9]

Der isotherme Dehydrationsvorgang wurde innerhalb der von der thermogravimetrischen Analyse angegebenen Temperaturgrenzen nach folgendem Schema verfolgt :

1. $Me(II)R_2 \,.\, 8H_2O \rightarrow Me(II)R_2 \,.\, 2H_2O + 6H_2O$
2. $Me(II)R_2 \,.\, 2H_2O \rightarrow Me(II)R_2 + 2H_2O$

Der Vorgang verläuft nach der kinetischen Gleichung $m = Kt$. Die Ergebnisse werden in Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3

	$6H_2O$					$2H_2O$		
Kation	r Å	E cal/mol	A	log A	t°C	t°C	H_2O % exp.	*ber.*
Mg^{2+}	0,65	16463	$1{,}561 . 10^{10}$	10,19	110	210	6,6	7
Ni^{2+}	0,69	15868	$8{,}254 . 10^{9}$	9,91	100	200	6,1	6,3
Co^{2+}	0,72	13719	$3{,}583 . 10^{8}$	8,55	100	180	6,2	6,5
Cu^{2+}	0,72	11707	$8{,}984 . 10^{7}$	7,95	80	140	6,4	6,5
Zn^{2+}	0,74	10518	$7{,}368 . 10^{6}$	6,86	90	150	6,3	6,5
Fe^{2+}	0,75	9649	$1{,}668 . 10^{6}$	6,22	100	160	6,3	6,6
Cd^{2+}	0,97	8689	$4{,}029 . 10^{5}$	5,60	90	140	5,9	6,0
Ca^{2+}	0,99	8460	$2{,}26 . 10^{6}$	6,35	70	180	6,4	6,9
Sr^{2+}	1,13	7911	$2{,}97 . 10^{5}$	5,47	90	170	6,2	6,3
Ba^{2+}	1,35	—	—	—	—	130	6,7	7,0

Der Dehydrationsvorgang des Oktohydrats zum Dihydrat konnte kinetisch gedeutet werden und die kennzeichnenden Werte werden in der Tabelle wiedergegeben.

Die Anordnung derselben nach dem Ionenhalbmesser zeigt, daß die Aktivierungsenergie im Dehydrationsvorgang vom Oktohydrat zum Dihydrat mit dem Ansteigen des Ionenhalbmessers fällt ; folglich verläuft der Vorgang leichter. Abbildung 1 zeigt die graphische Darstellung $E = f(r)$. Aus dieser Darstellung ergibt sich das Gruppenverhältnis der Elemente :

Mg, Ca, Sr
Fe, Co, Ni
Cu, Zn, Cd

Eine andere erkennbare Abhängigkeit ist : log $A = f(r)$. In dieser Form ist die lineare Abhängigkeit vom Ionenhalbmesser noch deutlicher, wobei dieselben Gruppen der Elemente beibehalten werden (Abb. 2).

Der Dehydrationsvorgang stellt einen Weg der chemischen Umwandlung dar, deren Aktivierungszustand ein Übergangszustand ist, welcher durch die der Aktivierung entsprechenden Entropie gekennzeichnet wird und durch folgende Gleichung bestimmt ist:

---

[9] F. Mihai, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Baza Cercetări Şti. Timişoara*, **2**, 256 (1963).

$$A = A' \, e^{\Delta S/R}.$$

Gemäß dieser Gleichung wächst die Veränderung der Entropie mit dem Ansteigen des vorexponentiellen Faktors. Praktisch wurde festgestellt, daß log *A* gleichzeitig mit *r* wächst. Der Einfluß von *r* kann durch die Kompaktheit des Kristalls erklärt werden. Bei Salzen von Ionen mit kleinem Halbmesser ist die Kompaktheit mehr ausgeprägt, der Übergangszustand im thermischen Dehydrationsvorgang ist starrer, folglich die Veränderung der Aktivierungsentropie größer.

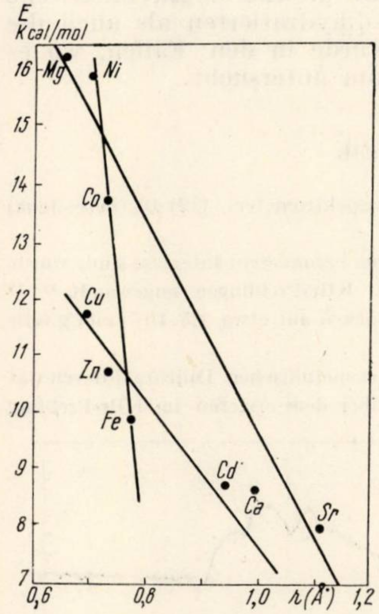


Abb. 1. – Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Kationenhalbmesser.

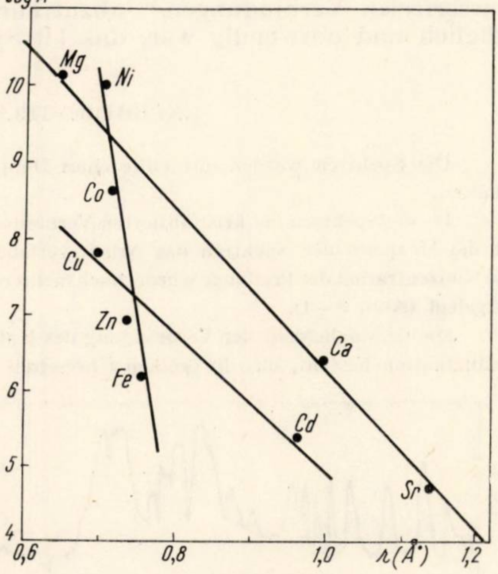


Abb. 2. – Logarithmusabhängigkeit des vorexponentiellen Faktors vom Kationenhalbmesser.

Die Daten des Dehydrationsvorganges des Dihydrats konnten kinetisch nicht gedeutet werden, weil die entfernte Wassermenge viel zu gering ist. Um den Unterschied zwischen den beiden Entfernungsarten der gebundenen Wassermoleküle dennoch zu veranschaulichen, wurde in der Tabelle die dehydratierte Wassermenge und der obere Temperaturgrenzwert für jede Verbindung angeführt. Zwischen den Gruppen der Elemente kann ein bedeutender Temperaturunterschied beobachtet werden. Der große Temperaturunterschied zwischen Magnesiumdiliturat mit 210° und Bariumdiliturat mit 130° zeigt den Einfluß des Kations auf die Stärke der Bindung von Wasser an; dieser Einfluß scheint betonter zu sein, als der auf die Bindung der ersten sechs Wassermoleküle.

Die Untersuchung der IR-Spektren der anorganischen Salze der Dilitursäure wurde ausgeführt, um die Kenntnisse über diese Salze zu vervollständigen.

Infolge des sehr komplizierten organischen Anions und des sehr starken Hydrationsgrades einiger dieser Salze war zu erwarten, daß die IR-Spektren charakteristische Schwingungsbanden sowohl der Funktionsgruppen als auch des Wassers aufweisen. Da die thermogravimetrische Technik die Möglichkeit bietet, sowohl die dihydratierten als auch die wasserfreien Verbindungen[10] abzutrennen, wurde in den Fällen, wo es möglich und notwendig war, das IR-Spektrum untersucht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Spektren wurden mit Hilfe eines Doppelstrahlspektrometers U R 10 (Zeiss-Jena) erhalten.

Da die Spektren der kristallisierten Verbindungen von besonderem Interesse sind, wurde für die Mehrzahl der Spektren das Arbeitsverfahren mit KBr-Preßlingen angewandt.[11-12] Die Konzentration der Preßlinge wurde, nach mehreren Versuchen auf etwa $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol/g KBr festgelegt (Abb. 3–4).

Da die Möglichkeit der Verdrängung des Kations des metallischen Diliturats durch das Kaliumkation besteht, das in großem Überschuß gegenüber dem ersteren im KBr-Preßling

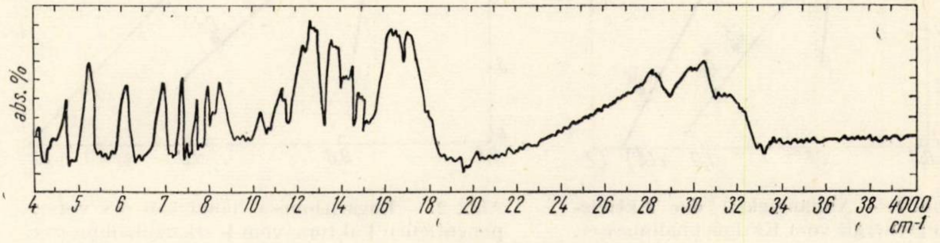


Abb. 3. – IR-Spektrum für KR in KBr.

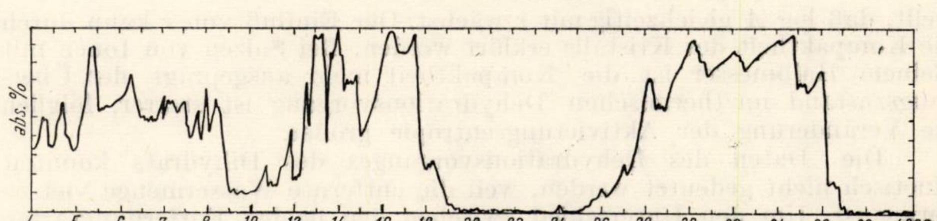


Abb. 4. – IR-Spektrum für $CoR_2 \cdot 8H_2O$ in KBr.

---

[10] C. Duval, *Mikrochim. Acta*, 6, 1006 (1962).

[11] H. Hoyer und E. Müller, „Infrarot Spektroskopie", in „Methoden der Organischen Chemie. Physikalische Methoden", III. Bd., II. Teil, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

[12] D. H. Anderson, N. B. Woodall und W. West, „Infrared spectroscopy" in A. Weisberger, „Technique of Organic Chemistry", Interscience Publishers, New York, London, 1960, p. 1959.

vorhanden ist, wurde für das dihydratierte Kobaltdiliturat, gleichzeitig auch lein Nujolspektrum ausgeführt.[11]

Die beiden Spektren sind im Bereiche 2800 – 3000 cm^{-1} verschieden, sonst aber identisch (Abb. 5 – 6).

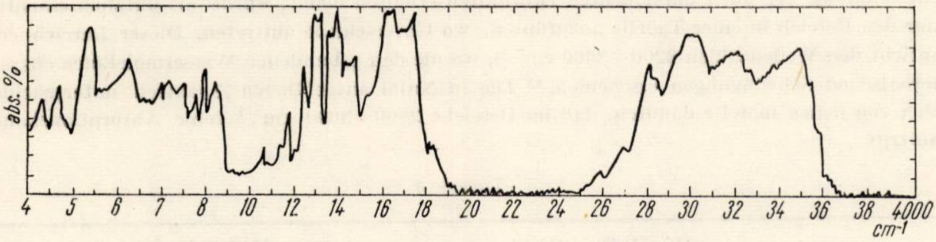


Abb. 5. – IR-Spektrum für $CoR_2 . 2H_2O$ in KBr.

Die Technik der Suspension in Nujol wurde auch für die Ausführung der Spektren des wasserfreien Kobaltdiliturats angewandt, da geringfügige Wassermengen, die im KBr vorhanden sind, zu einer teilweisen Hydratierung der Verbindung führen können und deren Spektrum verändern (Abb. 7).

Dieselbe Technik wurde auch für das Spektrum der Dilitursäure verwendet, da, wie festgestellt werden konnte, in den KBr-Preßlingen, sich deren Kaliumsalz durch Verdrängung der Bromwasserstoffsäure bildet (Abb. 8).

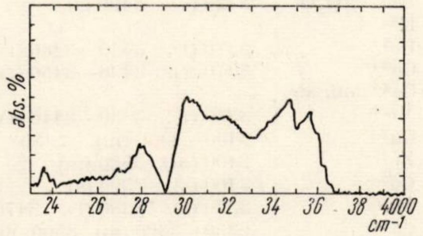


Abb. 6. – IR-Spektrum für $CoR_2 . 2H_2O$ in Nujol.

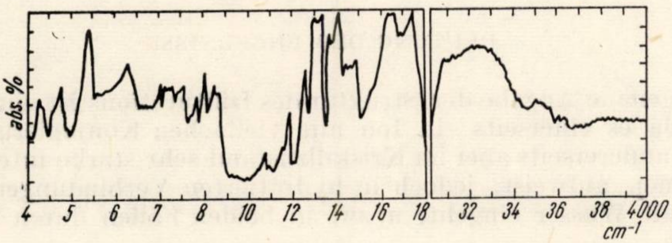


Abb. 7. – IR-Spektrum für CoR_2 in Nujol.

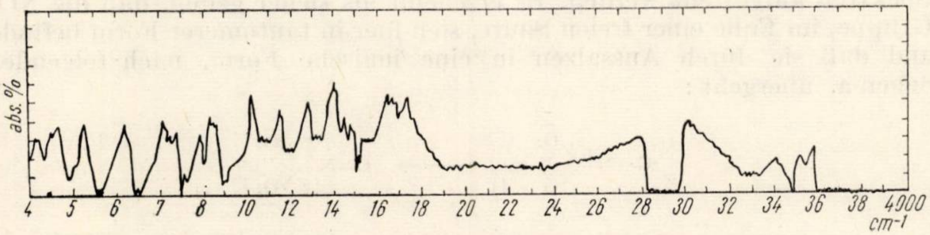


Abb. 8. – IR-Spektrum für $HR . 3H_2O$ in Nujol.

Man führte die Spektren für $Me(II)R_2 . 8H_2O$ und $Me(II)R_2 . 2H_2O$ aus, die durch Fällung und dann durch isotherme Zersetzung bis zu gleichbleibendem Gewicht erhalten wurden.

Die Untersuchung der Spektren aus Abbildungen 3—8 ergibt eine vollkommene Übereinstimmung im Bereiche 420—3200 cm^{-1}, für die in KBr ausgeführten Spektren. Da diese Übereinstimmung bei allen untersuchten Dilituraten erhalten bleibt, wurde als nützlich erachtet, nur den Bereich in einer Tabelle anzuführen, wo Unterschiede auftreten. Dieser Bereich entspricht den Wellenzahlen 3200—3600 cm^{-1}, wo die den gebundenen Wassermolekülen charakteristischen Schwingungen erscheinen.[13] Die in Nujol ausgeführten Spektren unterscheiden sich von denen in KBr dadurch, daß im Bereiche 2800—3000 cm^{-1} keine Absorptionsbande auftritt.

Tabelle 4

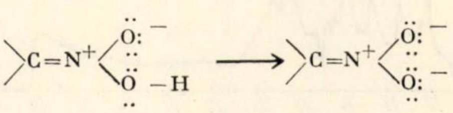
	$Me (II) R_2 \cdot 8H_2O$ ν_{OH} cm^{-1}	$Me (II) R_2 \cdot 2H_2O$ $\nu_{OH} cm^{-1}$
$RH \cdot 3H_2O$	3420 (s), 3430 (s)	—
K^+	—	—
Fe^{2+}	3380 (t), 3440—3460 (t)	3370 (m), 3450—3460 (m)
Co^{2+}	3370 (t), 3430—3450 (t)	3360 (m), 3430—3450 (m)
Co^{2+} anhydr.	—	—
Ni^{2+}	3350 (t), 3430—3440 (t)	3330 (m), 3390—3450 (m)
Cu^{2+}	3400—3450 (m), 3480—3490 (m)	3400—3490 (m)
Zn^{2+}	3400 (m), 3530 (m)	3400 (s), 3520 (s)
Cd^{2+}	3400 (s), 3500 (s)	3400—3500 (m)
Mg^{2+}	3320 (s), 3390 (t), 3470 (t)	3290 (t), 3400 (t), 3480 (t)
Ca^{2+}	3350—3390 (m), 3500 (m)	3300 (t), 3440—3480 (m)
Sr^{2+}	3360—3400 (s)	3340—3360 (m), 3370 (m)
Ba^{2+}	—	3360 (s), 3400—3420 (s)

s = schwach, m = mittelmäßig, t = stark

DEUTUNG DER ERGEBNISSE

Die genaue Angabe der Struktur des Diliturations ist eine schwierige Aufgabe, da es einerseits ein Ion mit vielfachen Konjugierungsmöglichkeiten ist, andererseits aber im Kristallzustand sehr starke intermolekulare Assoziationen aufweist, jedoch in hydratierten Verbindungen eine Assoziierung mit Wasser eingeht, u. zw. in beiden Fällen durch Wasserstoffbindungen.

Es kann jedoch eine Hypothese hinsichtlich der Deutung dieser Spektren aufgestellt werden. Es erscheint als sicher genug, daß die NO_2-Gruppe, im Falle einer freien Säure, sich hier in tautomerer Form befindet und daß sie durch Aussalzen in eine ionische Form, nach folgendem Schema, übergeht:



---

[13] E. Schwartzmann, *Z. anorg. Chem.*, **317**, 176 (1962).

weil die starken Banden der symmetrischen (1300–1350 cm^{-1}) und unsymmetrischen (1500–1560 cm^{-1}) Valenzschwingungen der NO_2-Gruppe [14] in der Dilitursäure und in deren Salzen fehlen. Hingegen treten im Bereiche 1630–1670 cm^{-1} eine Reihe von außerordentlich starken Banden auf, von denen eine der $C = N$-Bindung zugeordnet werden kann.

Die $C=O$-Gruppe erscheint im Bereiche 1695 – 1700 cm^{-1} und 1715–1730 cm^{-1}.[15]

In den Spektren der Diliturate, die in KBr ausgeführt wurden, tritt eine Reihe von Banden auf, die den Valenzschwingungen der N–H-Gruppe [15] zugeschrieben werden können: 2835–2845 cm^{-1}, 3150–3200 cm^{-1}, wobei alle sehr breit sind. Man kann voraussetzen, daß diese Komplexität der Schwingungen N–H, wie auch die bedeutende Verschiebung zu kleinen Wellenzahlen einerseits der teilweisen Positivierung des Stickstoffatoms zu verdanken ist, andererseits hingegen der außerordentlich starken, intermolekularen Assoziierung durch Wasserstoffbindungen, an denen das betreffende Wasserstoffatom beteiligt ist. Bei Spektren in Nujol erscheinen diese Banden nur nach 3000 cm^{-1} als breite Banden, was die starke intermolekulare Assoziierung beweist.

In der Dilitursäure und ihren Salzen erscheint das Wasser durch Valenzschwingungen der –OH-Bindungen im Bereiche 3320–3500 cm^{-1}. Die Untersuchung der Banden in diesem Bereich führte zu der Schlußfolgerung, daß das Wasser in zwei Formen auftritt. Eine entsprechend der bei höheren Wellenzahlen 3440–3550 cm^{-1} befindlichen, im allgemeinen schmäleren Bande, ist gewöhnlich in oktohydratierten Verbindungen zu finden und verschiebt sich durch das Entfernen von 6 Wassermolekülen gegen kleinere Wellenzahlen (Abb. 4).

Die zweite erscheint bei kleineren Wellenzahlen 3290–3480 cm^{-1}. Sie wird auch nach der Entfernung von $6H_2O$ beibehalten. Das verschwinden derselben im Falle des wasserfreien Diliturats (CoR_2), (Abb. 7), wird von einer Verschiebung gegen kleinere Wellenzahlen und einer Verbreiterung der Banden des Dilituranionspektrums begleitet, was eine fortgeschrittenere Assoziierung dieses Anions mit sich selbst anzeigt. Das Kaliumdiliturat, welches wasserfrei ist, weist ein ähnliches Spektrum in diesem Bereiche auf (Abb. 3).

Die Dilitursäure ($RH. 3H_2O$) hat eine einzige Bande in diesem Bereich bei 3420 cm^{-1} – 3430 cm^{-1}. Sie ist zweifellos gleichartig mit der Bande der Diliturate von 3360–3380 cm^{-1}, die jedoch im Falle der freien Säure gegen größere Wellenzahlen verschoben ist, was selbstverständlich eine weniger starke Assoziierung als bei dem entsprechenden Anion andeutet.

Die Gleichartigkeit der IR-Spektren der untersuchten Salze der Dilitursäure zeigt an, daß diese typisch ionische Salze sind, in deren Kristallgitter das stark durch Wasserstoffbindungen assoziierte und hydratierte, organische Ion, sowie das Metallion unabhängig auftreten.

---

[14] R. J. Norman und C. Sandorfy, „The Application of Infrared and Raman Spectrometry to the Elucidation of Molecula Structure" in A. Weisberger, „Technique of Organic Chemistry", Interscience Publishers, New York, London, 1956, p. 247.

[15] F. Henry, C. Savides und C. N. N. Rao, *Spectrochim. Acta*, **19**, 431 (1963).

Das Vorhandensein von Metallen in einfachen Komplexen und vor allem in Chelatkomplexen führt zu wesentlichen Veränderungen in den IR-Spektren, die für verschiedene Metalle grundsätzlich anders sind[16]: die IR-Spektren der metallischen Diliturate sind identisch. Aus den Bestimmungen der magnetischen Suszeptibilität geht gleichfalls hervor, daß die metallischen Diliturate ionische Salze sind.[17]

Die Gleichartigkeit der untersuchten Spektren der metallischen Diliturate sind ein Beweis für ihre Analogie. Da diese Verbindungen auch Analogien in ihrem Verhalten bei der thermischen Zersetzung aufweisen, ergibt sich die Möglicheit, aus den Werten der Aktivierungsenergie, der maximalen Dehydrationstemperatur und der Frequenz der OH-Schwingungen dieser Verbindungen Vergleiche aufzustellen, die vom Ionenhalbmesser abhängig sind.

Aus Tabelle 5 ist ersichtlich, daß die Frequenz der OH-Schwingungen die kinetischen Daten ergänzt und dasselbe Merkmal aufweist : die kleinen Werte der Wellenzahl entsprechen den kleinen Werten des Kationenhalbmessers in den Gruppen der Elemente.

Die Daten der Tabelle 5 sind in Abb. 9 wiedergegeben.

Tabelle 5

	Me (II) $R_2 \cdot 8H_2O$				Me (II) $R_2 \cdot 2H_2O$	
Kation	r(Å)	E cal/mol	ν_{OH}cm^{-1}	t°C	t°C	ν_{OH}cm^{-1}
Mg^{2+}	0,65	16463	3320	110	210	3290
Ni^{2+}	0,69	15868	3350	100	200	3330
Co^{2+}	0,72	13719	3370	100	180	3360
Cu^{2+}	0,72	11707	3400	80	140	3400
Zn^{2+}	0,74	10518	3400	90	150	3400
Fe^{2+}	0,75	9649	3380	100	160	3370
Cd^{2+}	0,97	8689	3400	90	140	3400
Ca^{2+}	0,99	8460	3350	70	180	3300
Sr^{2+}	1,13	7911	3360	90	170	3340
Ba^{2+}	1,35	—	—	—	130	3360

Aus Tabelle 5 kann die Frequenzverschiebung der OH-Schwingung gegen größere Wellenzahlen mit dem Zunehmen des Kationenhalbmessers festgestellt werden. Dies wird durch eine schwächere Einwirkung des Kations auf die Wassermoleküle erklärt. Hingegen werden aus den in Tabelle 5 angeführten Werten der IR-Spektren der Kupfer-, Zink- und Cadmiumdiliturate die Frequenzen der OH-Schwingung des Oktohydrats beim Dihydrat wiedergefunden. Dies kann dem gleichartigen Kristallgitter zugeschrieben werden, welches sich durch die Dehydratierung nicht ändert.

---

[16] J. Lecomte, *Bull. Soc. chim. France*, **1959**, 1049.

[17] A. Berlin und R. Robinson, *Analyt. Chim. Acta*, **24**, 432 (1961).

Die Abweichungen, die bei den oktohydratierten Verbindungen auftreten, erlauben die Annahme, daß die ersten $6H_2O$ unmittelbar am Kristallgitter der Verbindung beteiligt sind, auf die der Einfluß des Kations kleiner ist.

Infolge der Abhängigkeit der Frequenzwerte der OH-Schwingungen von dem Kationenhalbmesser, scheint es, daß bei dihydratierten Verbindungen die letzten $2H_2O$ einem größeren Einfluß des Kations ausgesetzt sind. Infolge Fehlens der Aktivierungsenergien für dihydratierte Verbindungen kann die Stärke der Bindung der $2H_2O$ nicht genau angegeben werden. Aus den Werten der Dehydrationstemperatur ist ein Zunehmen der Bindungsstärke zu erwarten, wie dies übrigens auch aus der Verschiebung der Schwingungsfrequenzen gegen kleinere Wellenzahlen hervorgeht.

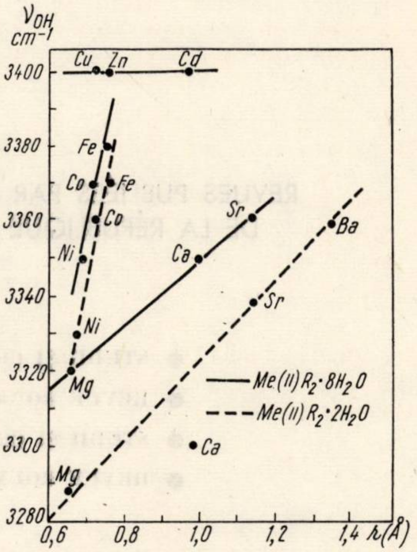


Abb. 9. — Abhängigkeit der OH-Schwingungsfrequenz vom Kationenhalbmesser.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Aus den dargelegten Ergebnissen ergibt sich folgendes:

- Die in den erwähnten Bedingungen dargestellten anorganischen Salze der Dilitursäure sind von bestimmter Zusammensetzung.
- Die Salze der zweiwertigen Metalle sind hydratiert: der auf thermogravimetrischem und kinetischem Wege festgesetzte Hydrationsgrad wird durch die Untersuchungen der IR-Spektren bestätigt. Die OH-Schwingungsbanden des Wassers beweisen, daß enge Wasserstoffbindungen bei etwa 3280 – 3480 cm^{-1} und schwächere Bindungen bei etwa 3440 – 3550 cm^{-1} auftreten.
- Das Vorhandensein von zwei Banden bei 3010 – 3030 cm^{-1} und 3145 – 3180 cm^{-1} für N – H-Bindungen, assoziiert mit Wasserstoffbindungen, beweist, daß die beiden N – H-Bindungen im Gitter verschieden assoziiert sind und daß durch Dehydration eine Veränderung des Gitters erreicht wird. [18-19]
- Die amidische Bande aus dem Bereiche 1690 – 1750 cm^{-1}, die sowohl bei der Dilitursäure als auch bei ihren Salzen vorhanden ist, beweist die Unveränderlichkeit dieser Verbindungen durch Aussalzen.

---

[18] Toyozo Uno und K. Kachida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 545 (1961); *Chem. Abstr.*, **55**, 5549 (1961).

[19] G. Ostrogovich, R. Bacaloglu, A. Nemeş, E. Catalina und M. Nuţiu, *Studii şi Cercetări Şti. Chimice, Baza Cercetări Şti. Timişoara*, **10**, 71 (1963).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 657 – 667 (1966)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REVUES PUBLIÉES PAR LES ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE
DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

- STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
- REVUE ROUMAINE DE CHIMIE
- STUDII ŞI CERCETĂRI DE BIOCHIMIE
- REVUE ROUMAINE DE BIOCHIMIE

04

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1966 AUG 23

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 540 p., 37 lei.

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală** (Traité de biochimie végétale), Ire partie, Phytochimie, Ier vol., 1964, 1–747 p. + 4 planches, 41 lei; IIe vol., 1965, 748–2009 p., 1 pl., 56 lei; IIIe vol., 2009–2783 p., 35 lei.

KAZIMIERZ GUMIŃSKI, **Termodinamica proceselor ireversibile** (Thermodynamique des processus irréversibles), traduit du polonais, 1964, 133 p., 6,50 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), 1964, 578 p., 35 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERTĂNESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois de Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei (épuisé).

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂŞCUŢIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

C. D. NENIŢESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 3,65 lei (épuisé).

G. A. RĂDULESCU, **Proprietăţile ţiţeiurilor româneşti** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 1961, 357 p. + 9 pl., 19,20 lei (épuisé).

I. REICHEL, **Tehnologia coloranţilor antrachinonici** (Technologie des colorants anthraquinoniques), 1961, 440 p. + 3 pl., 21,50 lei (épuisé).

* * * **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24.–27. September 1961)**, 1963, 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. Informaţia – c. 3253

43 426

Lei 12.—

F1103

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 11
N° 6
Juin 1966

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

11, 669 — 766 (1966), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Rédacteurs en chef adjoints :

A.T. BALABAN et V.E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Collège de rédaction :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; EM. BRATU, M. IONESCU et CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, et Pr G. OSTROGOVICH.

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an.

Le prix d'un abonnement est de 144 lei.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134–135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la **rédaction :**

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Tome 11, N° 6 Juin 1966

Page

I. G. MURGULESCU et D. CISMARU, La corrosion chimique de certains métaux à des températures élevées, dans une atmosphère de dioxyde de carbone . 671–679 ✓

I. G. MURGULESCU and GH. VASU, Cellular hole model for molten alkali halides . . . . 681—689

RALUCA RIPAN et IOAN TODORUŢ, Une nouvelle classe d'hétéropolycombinaisons d'octowolframocérates (IV). II 691–696

P. SPACU and ELENA ANTONESCU, Salts of dysprosium with various organic acids 697–700

RALUCA RIPAN, C. MIREL and D. LUPU, Visible and ultraviolet absorption spectra of nickel O,O-diethyldithiophosphate. 701–703

C. DRĂGULESCU et P. TRIBUNESCU, Structure des ferricyanures simples et mixtes d'argent et de thallium 705–709

P. SPACU et MARIA MAVRODIN, Les acides halogénomandéliques, réactifs de séparation et de dosage des terres rares en présence de l'uranium (VI). . . . 711–716 ✓

RALUCA RIPAN, CS. VÁRHELYI und I. GĂNESCU, Beiträge zur Chemie des Hexathiocyanato-chrom-(III)-ions. II. Hexathiocyanatochromiate der Hexammin- und Monoacido-pentammin-Co(III) Reihen 717–724

DAN MACAROVICI, Phosphates I. Les réactions de synthèse du phosphate tertiaire de calcium par voie thermique 725–731

S. TĂTARU et GH. FILIP, L'extraction du thorium par le phosphate de tributyle des solutions nitriques . . . . 733–738 ✓

C. BODEA, V. TĂMAŞ und G. NEAMŢU, Partialsynthesen von Dehydrocarotinen. IV. Dehydro-carotine aus Kryptoxanthin und Kryptoxanthinpalmitat . . . . 739–743 ✓

NAUSICAA SUCIU, Nitrogen mustards of urethane type. 745–749

A. BARABÁS, Bis-(*o*-Hydroxy-acetophenonato)-Beryllium 751–753

GR. POPA, O. ENEA and C. LUCA, The pH of potassium biphthalate-potassium chloride standard solution in methanol-water mixtures 755–760

MARIA FITI et LUCIA TUDOR, La radiolyse de l'acétylène en solution. IV. L'action des radiations γ sur la solution aqueuse de l'acétylène ; la radiolyse en absence de l'air et l'influence de la concentration. 761–766

Rev. Roumaine Chim. 11, 669–766 (1966), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 671–679 (1966)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

LA CORROSION CHIMIQUE DE CERTAINS MÉTAUX À DES TEMPÉRATURES ÉLEVÉES, DANS UNE ATMOSPHÈRE DE DIOXYDE DE CARBONE *

I.G. MURGULESCU et D. CISMARU

Institut de Chimie Physique de l'Académie, Bucarest

Reçu le 29 décembre 1965

On donne les résultats sur la cinétique de l'oxydation de certains métaux (Mg, Cu, Zn et W) à des températures élevées dans une atmosphère de CO_2 à la pression d'une atmosphère. Ces résultats ont permis de conclure que l'oxydation suit les mêmes lois que dans une atmosphère de O_2 sauf que les vitesses d'oxydation sont bien plus petites. Pour les métaux tel que Cu et W la différence entre les vitesses d'oxydation dans l'atmosphère de CO_2 respectivement O_2 s'atténue au fur et à mesure que s'élève la température à cause de la dissociation (CuO à partir de 800°) ou de la volatilisation des oxydes (les oxydes de W à partir de 700°). Aussi les valeurs de l'énergie d'activation sont bien différentes.

Pour le zinc entre la constante K'' de la vitesse d'oxydation et la pression partielle de l'oxygène on a trouvé la relation :

$$K'' = \text{const.} \quad (p)^{1/4}$$

similaire à la relation de l'isotherme d'adsorption de Freudlich.

Il y a environ 40 ans que les recherches sur l'oxydation des métaux, dans les milieux gazeux (gaz ou vapeurs), aussi bien que liquides, ont commencé de façon systématique[1] et leur nombre a grandi au fur et à mesure que la métallurgie cherchait, d'une part l'explication du phénomène d'oxydation des métaux et d'autre part de solutions capables de l'empêcher.

Toutefois, au point de vue scientifique, le mécanisme de l'oxydation des métaux n'est point encore suffisamment éclairci. Certes, par suite au grand nombre de recherches effectuées nous pouvons aujourd'hui considérer que l'interprétation de ces phénomènes possède une base scientifique. [2–9]

---

* Présenté à la Conférence sur la Corrosion, Varsovie, le 7 et 8 février, 1963.

[1] K. Hauffe et A. Rahmel, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), **199**, 152 (1952).

Dans ce travail on a essayé d'exposer le stade des recherches d'oxydation des métaux en faisant toutefois, mention des résultats trouvés comme valables dans nos recherches sur l'oxydation de certains métaux à des températures élevées, dans une atmosphère de CO_2.

1. CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

L'oxydation du magnésium, du cuivre, du tungstène et du zinc dans une atmosphère de CO_2 à des températures élevées pourrait avoir lieu suivant les réactions :

1. — $2\ Cu + CO_2 \rightleftarrows Cu_2O + CO$
2. — $Cu_2O + CO_2 \rightleftarrows 2CuO + CO$
3. — $W + 2CO_2 \rightleftarrows WO_2 + 2CO$
4. — $2WO_2 + CO_2 \rightleftarrows W_2O_5 + CO$
5. — $W_2O_5 + CO_2 \rightleftarrows 2WO_3 + CO$
6. — $Zn + CO_2 \rightleftarrows ZnO + CO$
7. — $Mg + CO_2 \rightleftarrows MgO + CO$

Afin de faire ressortir la possibilité de ces réactions nous donnerons ci-après, dans le tableau 1, les pressions partielles de l'oxygène dues aux dissociations du CO_2 et aux dissociations du Cu_2O et du CuO, aux températures comprises dans l'intervalle où nous avons travaillé (673—1 273°K) et, dans le tableau 2, les valeurs des constantes d'équilibre du système représenté par les équations de l'équilibre chimique (4), (5), (6). Les valeurs du p_{O_2}, fournies par la dissociation du CO_2, ont été calculées à l'aide de la relation qui existe entre la constante d'équilibre et l'énergie libre du système selon Lewis et Randall [10].

Les constantes de dissociation K ont été calculées par la relation fournie par R. Shibata,[13] qui donne :
$\log K_1 = 321{,}6/T - 0{,}00642$ pour le système $WO_2 + CO \rightleftarrows W + 2CO$;
$\log K_2 = 1029/T - 0{,}788$ pour le système $W_2O_5 + CO \rightleftarrows 2WO_2 + CO_2$;
$\log K_3 = 1556/T - 1{,}143$ pour le système $2WO_3 + CO \rightleftarrows W_2O_5 + CO_2$;
à condition de considérer l'équilibre de droite à gauche.

En ce qui concerne la dissociation des oxydes de tungstène respectif, la pression partielle p_{O_2} minimum de l'oxygène est fournie par la réaction :

$$2WO_3 \rightleftarrows W_2O_5 + 1/2O_2$$

---

[2] F.C. Franck et J.H. van der Merwe, *Proc. Roy. Soc. (Série A)*, **198**, 203, 216 (1949); **2**, 200, 125 (1950); *Discuss. Faraday Soc.*, **5**, 48, 201 (1948).

[3] V. Kohlchütter et E. Krähenbühl, *Z. Elektrochem.*, **29**, 570 (1923).

[4] G.Y. Finch et A.G. Quarrell, *Proc. Roy. Soc. (Série A)*, **141**, 398 (1933); *Proc. Phys. Soc. (Section B)*, **46**, 148 (1954).

[5] H. Raither, *J. Phys. Radium*, **11**, 11 (1950).

[6] L.D.M. Lucas, *Proc. Phys. Soc. (Section B)*, **64**, 943 (1951).

[7] R.K. Hart, *Proc. Phys. Soc. (Section B)*, **65**, 955 (1952).

[8] C. Wagner, *Z. angew. Chem.*, **49**, 735 (1936).

[9] C. Wagner, *Z. phys. Chem. Abt. B. (Frankfurt)*, **21**, 25 (1933).

[10] N.G. Lewis et M. Randall, « Thermodyn. and free Energ. of Chem. compounds ». New York, Londres, 1923.

Tableau 1

Pressions en atmosphères de l'oxygène résultées des dissociations du CO_2, du Cu_2Oet du CuO

Temp °K	p_{O_2} en atm[10] $CO_2 \rightleftarrows CO + 1/2\ O_2$	p_{O_2} en atm[11] $Cu_2O \rightleftarrows {}_2Cu + 1/2\ O_2$	p_{O_2} en atm[12] ${}_2CuO \rightleftarrows Cu_2O + 1/2\ O_2$
673	$1{,}660 . 10^{-12}$	—	—
773	$2{,}646 . 10^{-9}$	$7{,}88 . 10^{-21}$	—
873	$2{,}274 . 10^{-8}$	$6{,}58 . 10^{-18}$	—
973	$5{,}300 . 10^{-7}$	$7{,}86 . 10^{-15}$	—
1 073	$1{,}546 . 10^{-6}$	$2{,}63 . 10^{-12}$	$2{,}089 . 10^{-2}$
1 173	$3{,}833 . 10^{-6}$	$2{,}63 . 10^{-10}$	$4{,}930 . 10^{-2}$
1 223	$3{,}350 . 10^{-5}$	—	—
1 273	$2{,}250 . 10^{-4}$	$1{,}32 . 10^{-8}$	$1{,}300 . 10^{-1}$

Tableau 2

Les constantes d'équilibre K des systèmes $W + CO_2$; $WO_2 + CO_2$ et $WO_3 + CO_2$ et la pression de dissociation p_{O_2} en atmosphères, pour le système $CO_2 \rightleftarrows 1/2\ O_2 + CO$

Temp °K	Valeurs de K pour les systèmes			p_{O_2} en atm $CO_2 \rightleftarrows CO + 1/2 O_2$
	$W + CO_2 \rightleftarrows WO_2 + {}_2CO$	$2WO_2 + CO_2 \rightleftarrows W_2O_5 + CO$	$W_2O_5 + CO_2 \rightleftarrows 2WO_3 + CO$	
773	1,3250	0,2869	0,4241	$2{,}346 . 10^{-9}$
873	1,3530	0,3428	0,5861	$2{,}274 . 10^{-8}$
973	1,4010	0,3770	1,0890	$5{,}300 . 10^{-7}$
1 073	1,4559	0,4194	1,2130	$1{,}546 . 10^{-6}$
1 173	1,5390	0,4485	1,3020	$3{,}853 . 10^{-5}$

et prend les valeurs de $10^{-14,2}$ à 1273°K, à $10^{-27,3}$ à 730°K. Il s'ensuit qu'il est inutile de considérer la dissociation des oxydes du tungstène à des températures au-dessus de 800°K[14] ainsi que la dissociation des oxydes de zinc et de magnésium, et leur volatilité. Il résulte, des données présentées aux tableaux 1 et 2, que les réactions d'oxydation sont tout aussi possibles pour le cuivre et le tungstène. Le cuivre fournira l'oxyde dont la pression partielle de l'oxygène, résultée de la dissociation est inférieure à celle obtenue par la dissociation du CO_2.

En ce qui concerne le zinc, Wagner et Grünewald[15] ont constaté que sa vitesse d'oxydation n'est pas influencée par la pression dans le domaine de 1 à $2{,}2 \times 10^{-2}$ atmosphère. Moore et Lee[16] ont pourtant remarqué que la vitesse d'oxydation du zinc est influencée par la pression de l'oxygène et que le modèle proposé par Wagner pour expliquer la formation des oxydes du type «n», ne correspondrait donc pas à la réalité.

[11] F. Allen et T. Hewit, *J. Inst. Met. Metall. Abstr.*, **51**, 252 (1933).

[12] H.H. Uhlig, «The Corrosion Handbook», Londres, 1948.

[13] Z. Shibata, *Reports Technol. Tökuku Univ.*, **8**, 262 (1929).

[14] L. Wöhler et. O. Baltz, *Z. Elektrochem.*, **27**, 415 (1921).

[15] C. Wagner et K. Grünewald, *Z. phys. Chem (Frankfurt)*, **40** B, 445 (1938).

[16] W.G. Moore et J.K. Lee, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 501 (9155); *J. Chim. phys.*, **55**, 10 (1956); *Z. Elektrochem.*, (63), **7**, 749 (1959).

En effet, puisque selon Wagner, la concentration des cations interstitiels à la surface oxyde-gaz est supposée nulle, la variation de la pression de l'oxygène ne saurait influencer le processus d'oxydation. Cependant, conformément à la théorie de Cabrerra et Mott,[17] le transport des ions de zinc interstitiels est dû à un gradient de potentiel électrique, et non pas de potentiel chimique. Or, la valeur du champ électrique dépend de la concentration de l'oxygène adsorbé à l'interface solide-gaz qui est nécessairement proportionnelle à la pression de l'oxygène. La vitesse du processus doit être donc en dépendance elle aussi, de cette pression. Dans les essais que nous avons faits, nous avons essayé d'obtenir, dans l'oxydation par le CO_2, une pression partielle de l'oxygène aussi petite que possible, qui nous permette de comparer la vitesse d'oxydation obtenue avec celles fournies par la pression partielle minimum de l'oxygène.

En ce qui concerne la cinétique des processus d'oxydation des métaux considérés dans une atmosphère d'oxygène ou d'air elle est interprétée de la façon suivante :

1. La loi linéaire : $\frac{\Delta m}{q} = l''t$ pour le magnésium avec $\Delta m =$ l'accroissement du poids de l'échantillon en g et $q =$ la superficie en cm^2 et d'après certains auteurs, pour le tungstène aussi.[18]

2. La loi parabolique : $\left(\frac{\Delta m}{q}\right)^2 = K'' \, t$ pour le cuivre, au cas où l'on obtient des couches épaisses d'oxyde, et pour le zinc.

3. La loi cubique: $\left(\frac{\Delta m}{q}\right)^3 = K \, t$ pour le cuivre, lorsque l'on obtient des couches minces d'oxyde (températures au-dessous de 400°).

La dépendance de la vitesse de réaction en fonction de la température est exprimée par l'équation d'Arrhenius :

$$1) \quad K = A \, e^{-\frac{E}{RT}}$$

où, dans le cas de deux processus chimiques différents :

$$2) \quad K = A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} + A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}}$$

K, étant la constante de vitesse.

2. LA MÉTHODE APPLIQUÉE

En ce qui concerne la technique expérimentale, nous avons utilisé dans tous nos essais[19] la méthode de détermination gravimétrique. L'appareil d'oxydation était formé d'un tube en quartz (ou en verre dans le cas des températures moins élevées) d'environ 22 mm de diamètre intérieur, introduit dans un manchon d'acier dont les parois avaient 15 mm d'épaisseur et qui était introduit, à son tour, dans un four tubulaire, à chauffage par résistance de « Kanthal ».

---

[17] N. Cabrerra et N. F. Mott, *Reports Progr. Phys.*, **12**, 163 (1948–1949).

[18] J.S. Dünn, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 1149.

[19] I.G. Murgulescu et D. Cismaru, *Rev. Chim. Acad., Bucarest*, **2**, 177 (1958).

Le tube à réaction était pourvu à l'un des bouts d'un rodage ordinaire, et à l'autre bout d'un tube de diamètre plus petit ($\varnothing = 4-5$ mm) pour la liaison. A son rodage on fixait, toujours par un rodage, une balance à fil en quartz, servant aux déterminations gravimétriques de l'oxydation en fonction du temps. La sensibilité de la balance était de 3×10^{-5}g pour une charge de 1,6 à 2 dg. L'échantillon soumis à l'oxydation était attaché à la balance par un fil en quartz ; le gaz oxydant pénétrait dans le tube à réaction par sa partie inférieure et en sortait par un autre tube dans le manchon de la balance, d'où il était conduit à une soupape à acide sulfurique concentré, qui l'isolait de l'atmosphère extérieure. La valeur de la température était fournie par un thermocouple Pt-PtRh, dont la soudure arrivait jusqu'à 0,5 cm. de la surface de l'échantillon vers son milieu. La précision des mesures était de ±2°C.

Le dioxyde de carbone était préparé par nous-mêmes à partir du carbonate de calcium (marbre), préalablement dégazé par lavage et séchage ; le gaz obtenu était séché à l'aide d'un système à H_2SO_4 concentré — $CaCl_2$ — H_2SO_4 — Mg $(ClO_4)_2$ et ensuite introduit dans le tube à réaction.

Les échantillons métalliques soumis aux essais, ont été :

le magnésium en bande Riedel de Häen, A.G., de 2 cm^2 ;

le cuivre en bande Riedel de Häen A.G. de 8 cm^2 ;

le zinc p.a. 99,99 %, en bande d'ICECHIM Bucarest 10—20 cm^2 ;

le tungstène en fil 0,3 mm de diamètre, avec une superficie d'environ 1 cm^2.

La surface des échantillons a été préparée par polissage au papier d'émeri, la finesse du dernier étant 3/0, ensuite par un lavage à l'eau et à l'alcool, et enfin au benzène.

Les échantillons de Mg ont été lavés ensuite au tétrachlorure de carbone.

Le débit de gaz carbonique était d'environ 3,500 l/m.

3. RÉSULTATS OBTENUS

Les résultats fournis par les expériences ont permis de calculer les constantes des vitesses de réaction.

Ainsi, pour l'oxydation du magnésium aux températures de 525—580° et pour le tungstène à celles de 500—950°, dans une atmosphère de CO_2, nous avons trouvé que les processus suivent la loi linéaire d'oxydation, représentée par l'équation :

$$\frac{\Delta m}{q} = l''t$$

Dans le cas de tungstène, on observe qu'aux températures inférieures à 500°, le processus tend à suivre la loi parabolique.

Pour le cuivre aux températures de 400—800° et pour le zinc à celles de 370—400°, les processus suivent la loi parabolique d'oxydation :

$$\left(\frac{\Delta m}{q}\right)^2 = K''t$$

Pour le cuivre aux températures de 800—950°, le processus suit la loi combinée :

$$\frac{\Delta m}{q}\cdot\frac{1}{l''} + \frac{1}{K''}\left(\frac{\Delta m}{q}\right)^2 = t$$

Les tableaux 3—6 contiennent les constantes de vitesse d'oxydation, en fonction de la température, dans une atmosphère de CO_2, des métaux suivants : Cu, W, Zn et Mg.

Les constantes de vitesse ont été déterminées pour les temps h^{-1}, min^{-1} et s^{-1} afin qu'on puisse les comparer avec les constantes existantes dans les cas de l'oxydation dans une atmosphère d'oxygène ou d'air.

Pour le cuivre, les constantes de vitesse K'' ont été comparées à celles fournies par B.N. Pilling et E.R. Bedworth [20] pour l'oxydation par l'oxygène à la pression normale. Pour le tungstène, les résultats obtenus par Kieffer et Kölbl [21] n'ont pas été utilisés parce qu'ils étaient rapportés au poids et non à l'aire de l'échantillon.

Tableau 3

K'' en fonction de la température pour l'oxydation du Cu dans le CO_2 et le O_2

Temp °K	CO_2 ; p_{CO_2} = 1 atm	O_2 ; p_{O_2} = 1 atm.
	$K''\ 10^{10}$ $g.^2\ cm^{-4}\ min^{-1}$	$K''\ 10^{10}$ $g.^2\ cm^{-4}\ min^{-1}$
673	0,30	2,64
773	6,32	26,40
873	63,98	198,90
973	189,7	960,00
1 073	502,10	25150,00
1 173	557,30	22940,00
1 273	778,20	43800,00

Tableau 4

l'' en fonction de la température pour l'oxydation du W dans le CO_2

Temp °K	CO_2 ; p_{CO_2} = 1 atm	O_2 ; p_{O_2} = 1 atm
	$l''\ 10^5$ $g \cdot cm^{-2}\ min^{-1}$	l'' $g \cdot cm^{-2}\ min^{-2}$
773	0,025	—
873	0,38	
973	2,71	
1 073	3,83	
1 173	3,26	

Tableau 5

K'' en fonction de la température pour l'oxydation du Zn dans le CO_2 et le O_2

Temp °K	CO_2 ; p_{CO_2} = 1 atm	O_2 ; p_{O_2} = 1 atm
	$K''\ 10^{15}$ $g^2\ cm^{-4}\ s^{-1}$	$K''\ 10^{15}$ $g^2\ cm^{-4}\ s^{-1}$
643	0,0358	10,55
663	0,0859	21,38
673	0,117	32,78

---

[20] B.N. Pilling et E.R. Bedworth, *J. Inst. Met. Metall., Abstr.*, **29**, 592 (1923).

[21] R. Kieffer et F. Kölbl, *Z. anorg. Chem.*, **262**, 229 (1950).

Tableau 6

l'' en fonction de la température pour l'oxydation du Mg dans le CO_2 et le O_2

Temp °K	CO_2 ; $p_{CO_2} = 1$ atm	O_2 ; $p_{O_2} = 1$ atm
	l'' 10^3 g.cm^{-2} h^{-1}	l'' 10^3 g.cm^{-2} h^{-1}
798	0,512	0,069
813	0,853	0,121
833	1,527	0,282
853	2,841	0,604

Nous avons fait également, nous-mêmes des recherches sur l'oxydation du zinc[21] dans une atmosphère d'oxygène à $p_{O_2} = 1$ atm, aussi en avons-nous comparé ces résultats avec ceux obtenus pour K'' pour l'oxydation dans le O_2 et le CO_2. De même, en ce qui concerne le magnésium.[22]

Ainsi qu'il résulte des données des tableaux 3–6, les valeurs des constantes de vitesse d'oxydation dans une atmosphère de CO_2, que le processus suive la loi linéaire ou la loi parabolique, sont bien inférieures à celles trouvées dans le cas de l'oxydation dans une atmosphère d'oxygène.

Pour le magnésium, on a constaté cependant que la vitesse d'oxydation dans le CO_2 est supérieure à celle dans le O_2. Cette anomalie pourrait être due à ce que l'oxydation dans le CO_2 produit non seulement le MgO, mais aussi un carbure de magnésium, qui apparaît surtout à 580°. D'autre part, le CO_2 est décomposé jusqu'à ce que le C reste seul. Il s'ensuit donc que le phénomène est bien plus complexe et que, pour l'élucider de nouvelles études sont nécessaires.

Les résultats fournis par les autres métaux étudiés (particulièrement pour le Cu et le Zn) concordent avec le fait constaté que le transport des ions métalliques est dû, en grande partie, au gradient de potentiel électrique dont la valeur dépend de la pression partielle de l'oxygène. Dans le cas du zinc, nous avons même pu établir une relation entre la constante K'' et p_{O_2}, pour $T =$ constant, à savoir :

$K'' =$ constant. $(p_{O_2})^{1/4}$ qui est similaire à l'équation isotherme d'adsorption de Freundlich. Par conséquent, dans le cas de l'oxydation des métaux fournissant des oxydes du type « *n* », le modèle de Wagner, selon lequel la constante de vitesse d'oxydation ne dépend pas de la pression, ne semble pas correspondre.

Les constantes de vitesse obtenues ont été employées pour déterminer l'énergie apparente d'activation E du processus d'oxydation dans une atmosphère de CO_2. Dans le tableau 7, on trouve les valeurs des énergies d'activation que nous avons trouvées dans le cas de l'oxydation dans une atmosphère de CO_2, par comparaison avec celles trouvées à l'oxydation dans une atmosphère de O_2.

Les données de ce tableau permettent de constater que la valeur de l'énergie d'activation n'est la même dans le cas de l'oxydation dans le CO_2 et dans le O_2 que seulement pour le Zn. La valeur du coefficient préexponentiel devra pourtant être inférieure. Pour le cuivre, l'énergie

---

[22] I.G. MURGULESCU et D. CISMARU, *J. Chim. phys.*, **2**, 181 (1961)

Tableau 7

Valeurs comparatives des énergies d'activation

Métal	Intervalle de température °K	CO_2	O_2	Observations
		E en cal/mol	*E* en cal/mol	
Mg	773–833	37.150	47.920	Résultats obtenus par les auteurs.
Cu	673– 873	31.892	25.800*)	*) Pilling N.B., E.R. Bedworth [20]
	673– 973	—	29.900*)	
	973–1 223	8.387		
Zn	643 – 673	28.169	29.330	Résultats obtenus par les auteurs.
W	773–973	33.090 (loi linéaire)	45.650* (loi parabolique)	*) E.A. Gulbransen W.S. Wysong [23]

d'activation diminue au fur et à mesure que sa température est plus élevée, c'est-à-dire le contraire de ce qui arrive lors de l'oxydation dans une atmosphère de O_2. L'explication en est que par rapport au p_{O_2} résulté de la dissociation du CO_2, le p_{O_2} résulté de la dissociation du Cu_2O est assez grand. Ainsi, à 1273°K, nous avons, pour le CO_2, $p_{O_2} = 2{,}25 \times 10^{-4}$ atm. pour le Cu_2O, $p_{O_2} = 1{,}32 \times 10^{-8}$ atm, tandis qu'à 873°K, nous avons, pour le CO_2, $p_{O_2} = 2{,}272 \times 10^{-8}$ atm. et, pour le Cu_2O, $p_{O_2} = 6{,}58 \times 10^{-18}$ atm. À une température de 873°K, la couche d'oxyde contient environ 50% Cu_2O. Donc, à partir de 1073°K, les valeurs des pressions partielles de l'oxygène se rapprochent. Pour le tungstène les valeurs d'énergie d'activation ne sauraient être comparées parce que Gulbransen a appliqué au calcul de l'énergie d'activation une loi parabolique d'oxydation, tandis que nous avons appliqué la loi linéaire d'oxydation. On constate, cependant, qu'à partir de 973°K la constante de vitesse n'augmente que très peu avec la température. Cela est certainement dû à la volatilité des oxydes respectifs dont les pressions partielles des vapeurs sont relativement grandes.

4. CONSIDÉRATIONS FINALES

L'oxydation de quelques métaux, tels que Mg, Cu, W, et Zn dans une atmosphère de CO_2, aux températures élevées, nous a permis de conclure que l'oxydation suit les mêmes lois que dans une atmosphère de O_2, sauf que les vitesses d'oxydation sont bien plus petites. La différence entre les vitesses d'oxydation dans les atmosphères de CO_2, respectivement de O_2, diminue au fur et à mesure que s'élève la température, dans le cas des métaux dont les oxydes respectifs ont une tension de dissociation appréciable, ou bien une grande volatilité. C'est le cas du cuivre dont les constantes des vitesses d'oxydation augmentent très peu, à partir de 800°, avec la température, à cause de la dissociation du CuO et du Cu_2O. L'oxydation de ce métal dans le CO_2 est influencée par les équilibres :

---

[23] F.A. Gulbransen, W. S. Wysong, *Trans. Amer. Inst. mim. (met.), Engineers*, **175**, 611, 628 (1948).

a) $2\ Cu + CO_2 \rightleftharpoons Cu_2O + CO$
b) $Cu_2O + CO_2 \rightleftharpoons 2CuO + CO$.

Lorsque la pression de l'oxygène provenu de la dissociation du CO_2 se rapproche de la pression correspondant à l'équilibre, la constante de vitesse K'' diminue.

C'est pourquoi les valeurs de l'énergie d'activation du processus sont bien différentes.

Dans le cas du tungstène, le processus de volatilisation des oxydes au-dessus de la température de 700° est assez intense pour qu'il se superpose au processus d'oxydation et pour qu'il influe sur les valeurs des constantes de vitesse d'oxydation. Au- delà de 700°, les vitesses d'oxydation dans le CO_2 augmentent très peu.

Pour les métaux dont les oxydes ne sont pas volatiles comme c'est le cas du zinc, la constante de vitesse d'oxydation dans le CO_2 augmente avec la température, et l'énergie d'activation garde la même valeur dans le cas de l'oxydation dans une atmosphère de CO_2, que dans une atmosphère de O_2.

Pour le zinc le mécanisme semble rester le même lors de la formation d'une pellicule mince, ou d'une pellicule épaisse d'oxyde. Entre la constante K'' de la vitesse d'oxydation et la pression partielle de l'oxygène (p_{O_2}) nous avons trouvé la relation :

$$K'' = \text{const.}\ (p_{O_2})^{1/4}$$

qui est similaire à la relation de l'isotherme d'adsorption de Freundlich $x/m = \text{const.}\ p^n$, où $0 < n < 1$

Les cations interstitiels diffusent donc à travers la couche d'oxyde sans entrer en équilibre avec les atomes de réseau ; il s'ensuit donc que l'hypothèse de l'existence d'une concentration d'équilibre des ions à l'interface solide—gaz n'est pas nécessaire.

et du Cu_2O. L'oxydation de ce métal dans le CO_2 est influencée par les équilibres

$$a)\ 2\,Cu + CO_2 \rightleftarrows Cu_2O + CO$$
$$b)\ Cu_2O + CO_2 \rightleftarrows 2\,CuO + CO.$$

Lorsque la pression de l'oxygène provenue de la dissociation du CO_2 se rapproche de la pression correspondant à l'équilibre, la constante de vitesse k'' diminue.

C'est pourquoi les valeurs de l'énergie d'activation du processus sont bien différentes.

Dans le cas du tungstène, le processus de volatilisation des oxydes au-dessus de la température de 700° est assez intense pour qu'il se superpose au processus d'oxydation et pour qu'il influe sur les valeurs des constantes de vitesse d'oxydation. Au-delà de 700° les vitesses d'oxydation dans le CO_2 augmentent très peu.

Pour les métaux dont les oxydes ne sont pas volatiles comme c'est le cas du zinc la constante de vitesse d'oxydation dans le CO_2 augmente avec la température, et l'énergie d'activation garde la même valeur dans le cas de l'oxydation dans une atmosphère de CO_2 que dans une atmosphère de O_2.

Pour le zinc le mécanisme semble rester le même lors de la formation d'une pellicule mince, ou d'une pellicule épaisse d'oxyde. Entre la constante k'' de la vitesse d'oxydation et la pression partielle de l'oxygène (p_{O_2}) nous avons trouvé la relation :

$$k'' = \text{const.}\,(p_{O_2})^{1/4}$$

qui est similaire à la relation de l'isotherme d'adsorption de Freundlich ($a = \text{const.}\ p^n$, où $0 < n < 1$).

Les cations interstitiels diffusent donc à travers la couche d'oxyde sans entrer en équilibre avec les atomes du réseau ; il s'ensuit donc que l'hypothèse de l'existence d'une concentration d'équilibre des ions à l'interface solide-gaz n'est pas nécessaire.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 681–689 (1966)

CELLULAR HOLE MODEL FOR MOLTEN ALKALI HALIDES

I.G. MURGULESCU and GH. VASU

The Academy of the Socialist Republic of Romania, Institute of Physical Chemistry, Bucharest

Received August 3, 1965

A cellular hole model is examined, which takes into account the relaxation effects of the lattice around the holes. The computation was applied to the molten alkali halides, at the melting point. The calculated values are acceptable and verify the idea that the volume increase by melting is due to the formation of the holes.

The origin of the cellular models for the liquid state may be found in the fact that, owing to the high density, the molecular motion may be considered as strongly hindered, each molecule being somehow localized into a "cell", determined by the position of the neighbouring molecules. Starting from this model, exact mathematical developments[1] were reached at last, but these are difficult to use. So far, they proved to be of no higher efficiency than the simple cellular models, made on the assumption that the liquid structure can be described by dividing its volume into a set of identical cells, some of them occupied, others empty (the hole cellular model or the vacancy model) therefore corresponding to a quasicrystalline lattice with vacant sites.

For the simple cellular models, the main problem is to determine theoretically the hole number, because errors in this estimation strongly affect the calculated results. The former estimations [2, 3] gave however values too low for this hole number. Recently, based on some plausibility reasons, McLellan[4] has proposed a new formula allowing the estimation of the free volume in a cellular hole model, obtaining for liquid argon satisfactory results not only for the hole number, but also for several other quantities, directly observable.

In this paper, the cellular model, in the McLellan approximation for the free volume is extended to molten electrolytes. In these substances, a rather special situation arises, due to the existence of some particularly strong ionic interactions, determining relaxation phenomena around the holes, and this relaxation must be taken into account when computing the hole formation energy.

---

[1] H.S. Chung and J.S. Dahler, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2868 (1964).
[2] T.L. Hill, "Statistical Mechanics", McGraw-Hill, New York (1956).
[3] G.E. Blomgren, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1307 (1961); **38**, 1714 (1963).
[4] A.G. McLellan, *J. Chem. Phys.*, **40**, 567 (1964).

I. THE FREE ENERGY ESTIMATION

The volume of the melt is considered as divided into two sets of L cells, forming an alternating structure, of NaCl type, the two types of ions being then separately distributed in these cells. The total cell number $2L$, the volume $\omega = \frac{V}{2L}$ of a cell, as well as the occupation degree $\theta = \frac{N}{L}$ have to be determined by means of the free energy minimum condition.

Usually the configurational partition function is approximated by the equation[2, 5]:

$$Q = \sum_{\alpha} e^{-E_{\alpha}(0)/kT} \prod_{i=1}^{2N} v_{fi}(\alpha), \tag{1}$$

where α denotes a certain occupation of the cells and $v_{fi}(\alpha)$ is the i-th ion free volume in the α configuration. $E_{\alpha}(0)$ represents the potential energy of the system in this configuration, calculated on the assumption that each particle is localized in the cell centre.

Obviously, this particle localization (in fact the localization of its mean positions) is much too restrictive. Indeed, every time an ion is extracted from the lattice to form a hole, one bond disappears from each neighbouring ion. It is natural to assume that the average position of these ions is displaced towards the new equilibrium position. For this reason we replace equation (1), by the following approximation

$$Q = \sum_{\alpha} e^{-E_{\alpha}^{\text{relax}}/kT} \prod_{i=1}^{2N} v_{fi}(\alpha), \tag{2}$$

where $E_{\alpha}^{\text{relax}}$ represents the energy of the particles system occurring in the α configuration and being relaxed into the equilibrium position corresponding to this configuration.

Further on, the usual procedure is applied. The various possible configurations are grouped into classes of configurations equivalent from the potential energy and the total free volume standpoint. Summing up by classes, equation (2) becomes:

$$Q = \sum_{K} g_K e^{-E_{K}^{\text{relax}}/kT} \left(\prod_{i=1}^{2N} v_{fi} \right)_{\text{on class } K}, \tag{2'}$$

where g_K is the number of configurations from the class K. We suppose that in (2′), the main contribution is due to one of the terms corresponding to a certain class $K^{\star}$. Neglecting the other terms, we obtain:

$$Q = g_{K^{\star}} e^{-E_{K^{\star}}^{\text{relax}}/kT} \left(\prod_{i=1}^{2N} v_{fi} \right)_{K^{\star}}.$$

---

[5] J.A. BARKER, "Lattice Theories of the Liquid State", Pergamon Press, Oxford (1963).

What may be the class $K^{\star}$, remains still to be appreciated. In the zero order approximation, $K^{\star}$ is considered to be the random arrangements class (i.e. the arrangements obtainable by an experiment in which the probability for any cell to be occupied is $\theta = \frac{N}{L}$, irrespective of the distribution of its neighbours); consequently

$$Q = g_{\text{rand}}\, \mathrm{e}^{-E^{\text{relax}}_{\text{rand}}/kT} \left(\prod_{i=1}^{2N} v_{fi} \right)_{\text{rand}}. \tag{3}$$

For a melt like NaCl, taking into account the separate occupation of the two cell groups and assuming as usually that the configuration number of a random distribution may be approximated as the total number of possible arrangements, we obtain

$$g_{\text{rand}} = \left[\frac{L\,!}{N\,!\,(L-N)\,!} \right]^2 = \exp\left\{ 2N \left[-\ln\theta - \frac{1-\theta}{\theta} \ln(1-\theta) \right] \right\}. \tag{4}$$

For the free volume of a particle in the presence of the holes, we use McLellan's relation[4]:

$$v(\theta) = (1-\theta)\,\omega \tag{5}$$

The configurational energy for the random occupation $E^{\text{relax}}_{\text{rand}}$ remains to be evaluated. We start from a perfect lattice formed by $2N$ ions, arranged into a NaCl type lattice with interionic distance $d = \omega^{1/3}$; this lattice has a well-known configurational energy W, given by the equation:

$$W = -\frac{N \alpha_M \mathrm{e}^2}{\omega^{1/3}} \left(1 - \frac{\sigma^9}{10\,\omega^3} \right), \tag{6}$$

where α_M is the Medelung constant, and σ is the sum of ionic radii; a simplifying assumption was made using for all the salts a general repulsion coefficient $n=10$.

A system of $2G = 2(L-N) = 2N\left(\frac{1}{\theta} - 1\right)$ holes randomly distributed is then formed into this lattice. Thus we obtain a lattice of $2G+2N = 2L$ cells with $2G$ holes, which we shall assume as corresponding to the liquid structure.

Now let ε_A and ε_K be the energies necessary for producing an anionic or cationic hole in a perfect lattice. It is to be expected, if the holes are successively formed, that their formation energy must continuously diminish, as a result of the lowering number of bonds which retain the ions into the lattice. At a given instant of the process, when the lattice occupation parameter acquires a given value θ, the formation energy of a hole can be assumed equal to $\varepsilon_A\theta$, respectively $\varepsilon_K\theta$, according to the hole type. This result is reached by considering in all the coordination spheres only a fraction θ of the sites being occupied (according to the random distribution). The expression of the work spent for making holes in the lattice is then obtained by integration:

$$L = \int_0^G (\varepsilon_A + \varepsilon_K)\,\theta\,\mathrm{d}G = (\varepsilon_A + \varepsilon_K)\int_0^\theta \theta\,\mathrm{d}\left[N\left(\frac{1}{\theta} - 1\right)\right] = -N(\varepsilon_A + \varepsilon_K)\ln\theta. \qquad (7)$$

By adding this to (6), we obtain the configurational energy corresponding to the random distribution, as a function of the occupation parameter θ:

$$E(\theta) = -\frac{N\alpha_M e^2}{\sigma(v_*\theta)^{1/3}}\left(1 - \frac{1}{10\,v_*^3\theta^3}\right) - N\varepsilon\ln\theta \qquad (8)$$

where $v_* = \omega/\theta\sigma^3 = V/2N\sigma^3$ and $\varepsilon = \varepsilon_A + \varepsilon_K$.
Now, if ε_A and ε_K are computed taking into account all the relaxation effects induced by hole formation, $E(\theta)$ is justly $E_{\mathrm{rand}}^{\mathrm{relax}}$. Such calculations for ε_A and ε_K have been developed long ago. For NaCl, KCl and KBr, we made use of the hole formation energy values, as computed, for the crystal under normal conditions, by Mott and Littleton.[6] For NaBr, RbCl and RbBr, we used the values we have computed by the same method. But, because the lattice parameter of the liquid structure may differ from that of the crystal, we must know the corresponding variation of the hole formation energies. This problem may be solved, but, to simplify the treatment, we assumed that ε_A and ε_K vary in inverse ratio to the interionic distance, i.e. in the same manner as the electrostatic energy of a punctiform charge system. Then we have $\varepsilon = \varepsilon_0/(v\theta)^{1/3}$ and $\varepsilon_0 = \varepsilon_{\mathrm{cryst}}\,a/\sigma$, where a denotes the interionic distance used for the computation of the hole formation energy in the crystal, and $\varepsilon_{\mathrm{cryst}}$ is the resulting value. These data are summarized in table 1.

Table 1

The formation energy of an isolated hole pair

Salt	$\varepsilon_{\mathrm{cryst}}$ (eV)	a (Å)	σ (Å)	ε_0 (eV)
NaCl	1.86*)	2.815	2.78	1.88
NaBr	1.75**)	2.98	2.93	1.78
KCl	2.08*)	3.14	3.14	2.08
KBr	1.92*)	3.295	3.29	1.92
RbCl	1.954**)	3.27	3.28	1.95
RbBr	1.885**)	3.425	3.43	1.88

*) Calculated by Mott and Littleton[6]
**) Calculated by the authors (unpublished work)

Now, taking into account (3), (4), (5) and (8) the configurational part of the free energy may be obtained:

$$F_{\mathrm{conf}} = -kT\ln Q_a = 2RT\left\{-A\left(1 - \frac{1}{10v_*^3\theta^3}\right) - B\ln\theta + \frac{1-2\theta}{\theta}\ln(1-\theta) - \ln(v_*\sigma^3)\right\}, \qquad (9)$$

---

[6] N.F. Mott and M.J. Littleton, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 485 (1938); see also A.B. Lidiard, "Ionic Conductivity" in "Handbuch der Physik", Band XX, Springer Verlag, Berlin, 1957.

where A and B denote the following functions of the variables T, v and θ :

$$A = \frac{\alpha_M e^2}{2kT\sigma v_*^{1/3}\theta^{1/3}},$$
$$B = \frac{\varepsilon_0}{2\,kTv_*^{1/3}\theta^{1/3}}. \tag{10}$$

Besides the configurational free energy, the translation part

$$F_{\mathrm{tr}} = -\,3RT \ln \frac{2\pi\sqrt{m_1 m_2}\,kT}{h^2} \tag{11}$$

must be also considered. As we shall prove later, the vibrational term can also give a correction, but, for the time being, we disregard it.

The occupation degree θ can be determined from the minimum condition $(\partial F_{\mathrm{conf}}/\partial\theta)_{v_*,T} = 0$, from which we obtain :

$$\frac{A}{3}\left(1 - \frac{1}{v_*^3\,\theta^3}\right) - B\left(1 - \frac{1}{3}\ln\theta\right) - \frac{\ln(1-\theta)}{} + \frac{2\theta-1}{1-\theta} = 0. \tag{12}$$

II. APPLICATIONS AND DISCUSSION

Formulae (9) — (12) can normally be used in many ways, for interpreting the experimental data. Here, the melting point and the liquid volume at the melting point are supposed to be known. After solving equation (12), the hole fraction, i.e. the ratio of the hole number to the ion number of the melt was deduced from the relation :

$$\gamma = \theta^{-1} - 1 \tag{13}$$

Usually, the hole fraction value is not theoretically computed, but it is identified to the relative volume increase by melting, $(\Delta V)_f/V_{\mathrm{solid}}$. As we observe from the table 3, there is a surprising agreement between the calculated values for γ and the experimental ones for $(\Delta V)_f/V_{\mathrm{solid}}$. Concerning the structure data, table 3 enables us to compare the interionic distances in the solid, respectively in the liquid state, which divided to the sum of ionic radii are expressed respectively by $v_{s_*}^{1/3}$ and $v_*^{1/3}\theta^{1/3}$. It is easy to see that the distance between neighbours does not vary sensibly by melting, in agreement with the X-ray determinations. Besides, the small contraction of the first sphere of coordination observed for the melt by the X-rays method, can be well understood by means of this model, as resulting from the lattice relaxation around the holes : by extracting an ion, the equilibrium existing in the perfect lattice is lost, and the ions from the first sphere of coordination of a hole are attracted toward the ions from the second sphere, and this could lead to the diminishing of the interionic distances.

Another test for this model is given by the estimation of the configurational energy, as a parameter sensitive to the structure. Here, an equivalent way was adopted, by attributing the latent heat of fusion to the configurational energy increase. In this case, the latent heat of fusion is given by the following relation :

$$L = E(\theta) - E_{\text{solid}} \tag{14}$$

where $E(\theta)$ is given by (8), while

$$E_{\text{solid}} = -\frac{N\alpha_M e^2}{\sigma v_{s_*}^{1/3}}\left(1 - \frac{1}{10 v_{s_*}^3}\right), \tag{15}$$

where v_{s_*} denotes the volume per ion of the solid, referred to σ.[3] The experimental data, used for the computation are given in table 2.

Table 2

Experimental values at the melting point, used for computation

Salt	$V_{\text{liq.}}$ cm^3/mole	$V_{\text{sol.}}$ cm^3/mole	T_{fusion} °K
NaCl	37.74	30.19	1.073
NaBr	43.94	35.90	1.020
KCl	48.80	41.57	1.043
KBr	56.03	48.05	1.007
RbCl	53.93	47.14	995
RbBr	61.16	53.89	965

The values computed for the latent heat of fusion are in good agreement with the experimental ones (see table 3), the latter ones being however somewhat lower. This slight disagreement is probably due to the neglect of the vibration energy, which is slightly lower in the liquid than in the solid state.

Table 3

Hole fraction, reduced solid-liquid interionic distances, latent heats

Salt	calc.	γ%	$\frac{\Delta V_f}{V_{\text{solid}}}$ %	$v_{s_*}^{1/3}$	$(v_*\theta)^{1/3}$	L cal/mole	
		calc.	exp.			calc.	exp.
NaCl	0.795	25.8	25.0	1.0527	1.0505	9.32	6.68
NaBr	0.7967	25.5	22.4	1.058	1.049	8.29	6.24
KCl	0.8598	16.3	17.2	1.037	1.040	7.12	6.35
KBr	0.856	16.8	16.7	1.038	1.038	6.62	6.10
RbCl	0.8964	15.0	14.3	1.035	1.033	6.01	5.67
RbBr	0.8706	14.9	13.5	1.035	1.031	5.68	5.57

Now, from (9), (10) and (12) we obtain the equation of state :

$$p = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{N\sigma^3}\frac{1}{v_*}\left\{1 - \frac{A}{3}\left(1 - \frac{1}{v_*^3\theta^3}\right) - \frac{B}{3}\ln\theta\right\}. \tag{16}$$

By differentiation, we obtain :

$$\mathrm{d}p=\frac{RT}{N\sigma^3}\frac{1}{v_*}\left\{\frac{\mathrm{d}T}{T}-\frac{\mathrm{d}v_*}{v_*}\left[1+\frac{A}{g}\left(\frac{13}{v_*^3\theta^3}-4\right)-\frac{4}{g}B\ln\theta\right]-\right.$$
$$\left.-\frac{\mathrm{d}\theta}{\theta}\left[\frac{A}{g}\left(\frac{10}{v_*^3\theta^3}-1\right)+\frac{B}{3}\left(1-\frac{1}{3}\ln\theta\right)\right]\right\}. \qquad (17)$$

Also, from (14), it results :

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}T}\left[-\frac{\ln(1-\theta)}{\theta}+\frac{2\theta-1}{1-\theta}\right]+\frac{\mathrm{d}v_*}{v_*}\left[\frac{A}{g}\left(\frac{10}{v_*^3\theta^3}-1\right)+\frac{B}{3}\left(1-\frac{1}{3}\ln\theta\right)\right]+$$
$$+\frac{\mathrm{d}\theta}{\theta}\left[\frac{A}{g}\left(\frac{10}{v_*^3\theta^3}-1\right)+\frac{B}{3}\left(1-\frac{1}{3}\ln\theta\right)+\frac{B}{3}+\frac{\ln(1-\theta)}{\theta}+\frac{1}{(1-\theta)^2}\right]=0. \qquad (18)$$

With the help of (17) and (18) we can calculate the thermal expansion coefficient α and the compressibility coefficient β. As we can see in table 4, the calculated values are near enough to the experimental ones. As regards the coefficient of the pressure variation with the temperature β/α, its theoretical value is always in good agreement with the experimental one.

Table 4

Expansion and compression coefficients

Salt	$10^3\ \alpha$, deg^{-1}		$10^6\ \beta$, atm^{-1}		α/β, $\frac{\text{atm}}{\text{deg}}$	
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
NaCl	0.50	0.34	31.1	28.7	16.2	11.0
NaBr	0.51	0.35	36.3	31.5	14.0	11.1
KCl	0.27	0.38	20.9	36.7	12.9	10.4
KBr	0.28	0.39	24.8	39.5	11.3	9.9
RbCl	0.25	0.39	20.9		11.8	
RbBr	0.25	0.40	27.9		11.0	

From the free energy expression it is quite easy to obtain the molar heat capacities. Since $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$, from (9) and (11) we obtain a translational term $C_{p,\,\mathrm{tr}} = 3R$ and, for the configurational part :

$$C_{p,\,\mathrm{conf}}=2RT\left\{\alpha+\left[-\frac{\ln(1-\theta)}{\theta^2}+\frac{2\theta-1}{\theta(1-\theta)}\right]\left[-\left(\frac{\partial\theta}{\partial T}\right)_{v_*}-\alpha v_*\left(\frac{\partial\theta}{\partial v_*}\right)_T\right]\right\}. \qquad (19)$$

Table 5 shows that, except the sodium salts for which too high values are obtained also for the latent heats of fusion, the sum $3R+C_{p,\,\mathrm{conf}}$ is lower than the experimental value. It is natural to assume that this deficit was introduced neglecting the vibration term. The latter can be appreciated by a Lennard-Jones & Devonshire[7] estimation. We remark that, in the case of the substances under study, the spherical average of the repulsion part of the potential is sufficient for computing the cellular potential, since the Coulombian attraction term gives by a spherical average a uniform contribution throughout the cell. We obtain the cellular potential:

Table 5

Molar heat capacities for liquid state (in cal/mole deg)

Salt	$3R + C_{p_{\text{conf}}}$	$C_{p_{\text{vib}}}$	C_p	
			calc.	exp.
NaCl	15.6	4.1	19.7	17.0
NaBr	15.3	4.2	19.5	16.7
KCl	12.8	4.4	17.2	16.7
KBr	12.8	4.5	17.3	16.7
RbCl	12.4	4.7	17.1	18.4
RbBr	12.4	4.3	16.7	17.6

$$\varphi_{\text{rep}}(r) = \frac{1}{60}\,\frac{\alpha_M e^2}{\sigma}\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{10}.$$

After determining the cellular potential, the following formula is obtained for the average vibration energy per mol:

$$E = 2RT\lambda I_1/I_0, \tag{20}$$

where

$$\lambda = \frac{\alpha_M e^2}{160kT\sigma\,(v_*\,\theta)^{10/3}},$$

$$I_n = \int_0^\infty [f(x)]^n\,e^{-\lambda f(x)}\,x^2\,dx$$

$$f(x) = [(1-x)^{-8} - (1+x)^{-8} - 16x]/x \tag{21}$$

From equation (20), by differentiation with respect to the temperature, the vibration specific heat capacity is obtained.

Supposing $\theta = \text{const}$, and $v_*\,\theta = 1$, we obtain:

$$C_{p_{\text{vib}}} = 2R\lambda^2\,\frac{I_2 I_0 - I_1^2}{I_0^2} \tag{22}$$

The specific heat capacities resulted by adding this term to $3R + C_{p,\text{conf}}$ are given in the last but one column of table 5. There are given also, for comparison, the experimental values (last column).

---

[7] J. E. Lennard-Jones and A.F. Devonshire, *Proc. Roy. Soc.*, **A 163**, 53 (1937), **A 165**, 1 (1938) (see also refs. 2 and 5).

CONCLUSIONS

The application of McLellan's approximation for the free volume, together with an estimation of the holes formation energy adopted to the ionic melts, lead to results which completely confirm the idea that the volume increase by melting can be entirely attributed to the holes formation.

On the other hand, the model is also confirmed by the values obtained for the latent heat of fusion. For the calculated expansion and compressibility coefficients and for the calculated specific heat capacities, the good agreement does not hold any more. The study of the specific heat capacity shows however that by introducing a correction taking into account the vibrational energy effect, these results are decidedly improved. But, being only subsequently introduced, the results obtained with the vibrational correction offer only an informative value, chiefly by focussing the interest upon taking these vibrations into consideration from the very beginning, through the equations (9) and (12). We point out that the inaccuracy in the formation energy computation constitutes still another source of errors.

Our results, as presented in this paper, are from the standpoint of their agreement with the experimental ones, comparable to those recently obtained by Yosim and Owens,[8] but offering the advantage of using only the experimental data strictly necessary for a theoretical development.

[8] S.J. Yosim and B.B. Owens, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2032 (1964).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 691–696 (1966)

UNE NOUVELLE CLASSE D'HÉTÉROPOLY-COMBINAISONS D'OCTOWOLFRAMOCÉRATES (IV). II

RALUCA RIPAN et IOAN TODORUŢ

Institut de Chimie de l'Académie — Filiale de Cluj

Reçu le 20 novembre 1965

On a synthétisé cinq sels d'un nouvel hétéropolyanion $[Ce^{IV}W_8O_{28}]^{4-}$ qui contient du cérium tétravalent et de l'anhydride wolframique. Leur formule générale, déterminée par l'analyse chimique et thermogravimétrique, est Me^I_4 $[Ce^{IV}W_8O_{28}]$. xH_2O, où Me^I est Na^+, NH_4^+, K^+, Rb^+ et Cs^+. On a étudié quelques propriétés physico-chimiques de ces sels et on les a comparées aux propriétés des sels de Na^+, NH_4^+, K^+, Rb^+ et Cs^+ de l'hétéropolyanion $[Ce^{III}W_8O_{28}]^{5-}$, où le cérium est trivalent.[1] On a montré qu'il y a la perspective de les utiliser dans des fins analytiques.

La chimie préparatoire des combinaisons complexes présente un intérêt de plus en plus grand, tant au point de vue théorique, que pratique. Une classe de combinaisons complexes qui s'est beaucoup développée ces dernières années, vu leur importance dans les études structurales et la variété de leurs applications, est la classe des polyélectrolytes. Leur domaine s'est étendu aussi sur les polyélectrolytes dans lesquels il y a un ion métallique comme ion accepteur dans la molécule, tels que les sels à ion central cobalt.[2] Un autre élément à caractère métallique avec possibilité d'oxydation variée, donc avec capacité de former des complexes, est le cérium. En conséquence, la chimie des complexes avec cérium est en continu développement.

Les indications de la littérature[3–7] soulignent les méthodes de synthèse, structure et basicité des hétéropolycombinaisons qui contiennent dans l'hétéropolyanion du cérium tétravalent et de l'anhydride molybdénique ou anhydride wolframique. Les formules attribuées à ce type de combinaisons complexes sont les suivantes : $(NH_4)_8[Ce^{IV}(Mo_2O_7)_6]\cdot$

---

[1] R. Ripan et I. Todoruţ, *Roczniki Chem.*, **38**, 1787 (1964).

[2] R. Ripan et I. Todoruţ, *Studii şi cercetări de chimie*, *Fil. Cluj*, **14**, 9 (1963).

[3] L. C. W. Baker, G. A. Gallagher et T. P. McCutcheon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2493 (1953).

[4] Z. F. Shakhova et S. A. Gavrilova, *Zhur. Neorg. Khim.*, **14**, 1370 (1958).

[5] E. Matiyevic et M. Kerker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5560 (1959).

[6] I. F. Scarovschi, *Ukrain. Khim. Zhur.*, **29**, 356 (1963).

[7] A. Barbier et L. Malaprade, *Compt. Rend.*, **256**, 168 (1963).

$8H_2O$, $(NH_4)_6H_2[Ce^{IV}(Mo_2O_7)_6] \cdot 10H_2O$, $Ag_8[Ce^{IV}(Mo_2O_7)_6]$, $Na_8[Ce^{IV}(Mo_2O_7)_6] \cdot 6H_2O$ et $(NH_4)_8[Ce^{IV}(W_2O_7)_6]$.

Dans la littérature de spécialité,[3-6] on montre que dans la méthode de synthèse de cette classe de combinaisons complexes, on part de 100 ml de solution bouillante de paramolybdate d'ammonium 0,25 M ou parawolframate d'ammonium, à laquelle on ajoute 50 ml d'une solution de $(NH_4)_2$ $Ce(NO_3)_6$ 5% goutte à goutte, en remuant et en chauffant continuellement la solution, jusqu'à l'apparition d'un précipité jaune, cristallin, insoluble dans l'eau.

Par contre, la littérature ne donne aucune indication concernant l'hétéropolyacide de type $H_4[CeW_8O_{28}]$ et les sels correspondants.

Le cérium tétravalent forme, en fonction de la méthode de synthèse utilisée, autant de combinaisons complexes de type I $Me^I_8[Ce^{IV}(Mo_2O_7)_6] \cdot xH_2O$ ou $Me^I_8[Ce^{IV}(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O$ que de type III $Me^I_4[Ce^{IV}W_8O_{28}] \cdot xH_2O$, où Me^I peut être Na^+, NH_4^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Ag^+, Tl^+, etc.

Ces deux types de combinaisons complexes I et III du cérium tétravalent ont des propriétés différentes. Les sels alcalins du cérium tétravalent octobasiques sont des précipités cristallins de couleur jaune (avec un peu d'eau de cristallisation 6—10 H_2O) insolubles dans l'eau, tandis que les sels alcalins du cérium tétravalent tétrabasique de type III sont des macrocristaux de couleur jaune clair bien formés (avec beaucoup d'eau de cristallisation 13—30 H_2O) et très solubles dans l'eau.

Les sels tétrabasiques du cérium tétravalent ressemblent beaucoup, quant à la structure et les propriétés, aux sels[1] du cérium trivalent pentabasique du même type II $Me^I_5[Ce^{III}W_8O_{28}] \cdot xH_2O$, où Me^I peut être Na^+, NH_4^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Ag^+, Tl^+, etc.

Les sels alcalins tétrabasiques cristallisent avec beaucoup d'eau (13—30 H_2O) et le nombre des molécules d'eau de cristallisation diminue à mesure que le nombre atomique du cation croît, ce qui montre aussi la ressemblance de ce point de vue avec les combinaisons complexes du type II[1] $Me^I_5[Ce^{III}W_8O_{28}] \cdot xH_2O$. La stabilité en solution aqueuse des sels de l'hétéropolyanion $[Ce^{IV}W_8O_{28}]^{4-}$ est plus grande que celle des sels de l'hétéropolyanion $[Ce^{III}W_8O_{28}]^{5-}$.

Les spectres en infrarouge de ces deux types de combinaisons complexes tétra- et pentabasiques ont montré qu'ils ont des structures et des propriétés très semblables.

Dans la présente étude on donne les méthodes de synthèse et quelques propriétés d'une nouvelle classe de combinaisons qui contiennent dans l'hétéropolyanion du cérium tétravalent et de l'anhydride wolframique. Les formules attribuées à ces combinaisons sont les suivantes : $Na_4[CeW_8O_{28}] \cdot 30H_2O$, $(NH_4)_4CeW_8O_{28}] \cdot 18H_2O$, $K_4[CeW_8O_{28}] \cdot 15H_2O$, $Rb_4[CeW_8O_{28}] \cdot 14H_2O$, $Cs_4[CeW_8O_{28}] \cdot 13H_2O$.

Les premiers résultats de cette étude se rapportent à la basicité de l'hétéropolyanion $[CeW_8O_{28}]^{4-}$ et à sa capacité de former des sels alcalins.

Les méthodes pour obtenir les 8-wolframo-cérates IV sont généralement simples, mais elles demandent une certaine attention pour maintenir le pH entre 5,5—7,5, valeurs pour lesquelles la synthèse présente un bon rendement.

Les propriétés physico-chimiques générales caractéristiques de cette classe d'hétéropolycombinaisons sont déterminées d'une part, par la basicité moyenne et par la grande croissance de la solubilité suivant la température, et d'autre part, par les grands poids moléculaires (2454,92 — 2824,54).

Pour trouver les conditions les plus favorables pour la synthèse des hétéropolysels alcalins tétrabasiques mentionnés plus haut, on a repris quatre fois la synthèse du sel de sodium 8-wolframo-cérique (IV) $Na_4[Ce^{IV}W_8O_{28}] \cdot 30H_2O$; après avoir précisé les conditions optimales, la synthèse s'est montrée parfaitement reproductible. L'hétéropolyanion $[Ce^{IV}W_8O_{28}]^{4-}$ forme, avec les métaux lourds et certains cations complexes, des précipités amorphes, insolubles dans l'eau, présentant ainsi un intérêt au point de vue analytique.

L'étude de ces combinaisons ainsi que la détermination directe de la basicité de l'hétéropolyacide correspondant aux sels décrits plus haut, feront l'objet d'autres travaux.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

A. *Synthèse des nouvelles combinaisons*

1. *Cérioctowolframique de sodium* $Na_4[Ce^{IV}W_8O_{28}] \cdot 30H_2O$

On pèse 100 g de wolframate de sodium avec deux molécules d'eau, on le dissout à chaud dans 200 ml d'eau et on amène le pH de la solution à une valeur de 6,5—7,5 en ajoutant de l'acide acétique glacial.

On prépare une solution en dissolvant 19 g d'azotate cérique hexahydraté dans 50 ml d'eau chaude, que l'on ajoute à la solution de wolframate de sodium chauffée jusqu'à l'ébullition, goutte à goutte, en agitant continuellement. Il apparaît de petites quantités de précipité blanc-jaunâtre qui disparaissent rapidement et il se forme une solution jaune clair.

Après avoir ajouté toute la solution d'azotate cérique, on fait bouillir de nouveau pendant 5 minutes la solution jaune clair et on la filtre bouillante pour écarter les restes de précipité.

Le sel tétrasodique $Na_4[Ce^{IV}W_8O_{28}]$ se sépare à refroidissement lent sous forme de cristaux cubiques de couleur jaune-clair. Le rendement est d'environ 80%.

Le produit a été recristallisé dans 100 ml de H_2O bouillante. Après trois recristallisations on a obtenu des cristaux cubiques, beaux et purs (fig. 1). Les cristaux ont été séchés à l'air pendant 24 heures, puis analysés ; on a trouvé les résultats suivants :

$Na_4[Ce^{IV}W_8O_{28}] \cdot 30H_2O$ (2690,84)

Calculé : Na 3,41 ; Ce 5,20 ; W 54,65 ; H_2O 20,06%

Trouvé : Na 3,55 ; Ce 5,26 ; W 54,89 ; H_2O 20,32%.

Le sel de $Na_4[Ce^{IV}W_8O_{28}] \cdot 25\ H_2O$ a été préparé de même avec un rendement de 70% en partant du sel de type II $Na_5[Ce^{IV}W_8O_{28}] \cdot 27H_2O$, quand le cérium trivalent a été oxydé avec H_2O_2 au cérium tétravalent. Le système dans lequel s'est cristallisé le sel $Na_4[Ce^{IV}W_8O_{28}] \cdot 25H_2O$ obtenu par cette méthode a été monoclinique.

2. *Cérioctowolframate d'ammonium* $(NH_4)_4\ [Ce^{IV}W_8O_{28}] \cdot 18H_2O$

On prépare une solution saturée en dissolvant, à chaud, 100 g d'acétate d'ammonium dans de l'eau, que l'on ajoute à la solution bouillante du sel tétrasodique $Na_4[CeW_8O_{28}]$

préparée comme il a été montré au point 1. Au refroidissement lent, des macrocristaux monocliniques de couleur jaune claire se séparent. Le rendement est de 70%. Le produit a été recristallisé dans 100 ml de H_2O bouillante. Après trois recristallisations on a obtenu des macrocristaux monocliniques purs (fig. 2), qui ont été séchés à l'air pendant 24 heures, puis analysés chimiquement ; on a trouvé les pourcentages d'éléments suivants :

$(NH_4)_4[Ce^{IV}W_8O_{28}] \cdot 18H_2O$ (2454,92)

Calculé : N 2,28 ; Ce 5,70 ; W 59,91 ; H_2O 13,19%
Trouvé : N 2,24 ; Ce 5,37 ; W 59,11 ; H_2O 12,97%.

3. *Cérioctowolframate de potassium* $K_4[Ce^{IV}W_8O_{28}] \cdot 15H_2O$

On prépare une solution saturée en dissolvant, à chaud, 70 g de chlorure de potassium dans de l'eau, que l'on ajoute à la solution bouillante du sel tétrasodique $Na_4[Ce^{IV}W_8O_{28}]$, préparée comme il a été montré au point 1.

Après le refroidissement, des macrocristaux rhombiques de couleur jaune clair se séparent. Le rendement est de 75 à 80%. Le produit a été recristallisé dans 100 ml de H_2O bouillante.

Après trois recristallisations on a obtenu des macrocristaux rhombiques purs (fig. 3), qui ont été séchés à l'air pendant 24 heures, puis analysés chimiquement. Les résultats ont donné la formule chimique suivante :

$K_4[Ce^{IV}W_8O_{28}] \cdot 15\ H_2O$ (2485,32)

Calculé : K 6,29 ; Ce 5,63 ; W 59,18 ; H_2O 10,86%
Trouvé : K 6,71 ; Ce 5,52 ; W 59,03 ; H_2O 10,54%.

4. *Cérioctowolframate de rubidium* $Rb_4[Ce^{IV}W_8O_{28}] \cdot 14H_2O$

On prépare une solution saturée en dissolvant, à chaud, 72 g d'azotate de rubidium dans de l'eau, que l'on ajoute à la solution du sel tétrasodique $Na_4[CeW_8O_{28}]$, bouillante, préparée comme il a été montré au point 1. Après le refroidissement, des macrocristaux tricliniques de couleur jaune clair se séparent. Le rendement est de 80%. Le produit a été recristallisé dans 100 ml d'eau bouillante. Les cristaux purs, bien formés ainsi obtenus (fig. 4) ont été séchés à l'air pendant 24 heures, puis analysés chimiquement. Le calcul analytique a donné la composition suivante :

$Rb_4[Ce^{IV}W_8O_{28}] \cdot 14\ H_2O$ (2652,8)

Calculé : Rb 12,89 ; Ce 5,28 ; W 55,55 ; H_2O 9,50%
Trouvé : Rb 13,05 ; Ce 5,35 ; W 55,24 ; H_2O 9,56%.

5. *Cérioctowolframate de césium* $Cs_4[CeW_8O_{28}] \cdot 13H_2O$

On prépare une solution saturée en dissolvant, à chaud, 96 g d'azotate de césium dans de l'eau, que l'on ajoute à la solution bouillante du sel tétrasodique $Na_4[CeW_8O_{28}]$, préparée comme il a été montré au point 1.

Après le refroidissement, des macrocristaux rhombiques (fig. 5), de couleur jaune clair se séparent. Le rendement est de 75%. Le produit a été recristallisé dans 100 ml d'eau bouillante. Les cristaux ainsi obtenus ont été séchés à l'air pendant 24 heures, puis analysés chimiquement.

Le calcul analytique a donné la composition suivante :

$Cs_4[CeW_8O_{28}] \cdot 13H_2O$ (2824,54)

Calculé : Cs 18,82 ; Ce 4,96 ; W 52,07 ; H_2O 8,27%
Trouvé : Cs 18,72 ; Ce 4,82 ; W 51,8 ; H_2O 8,05%.

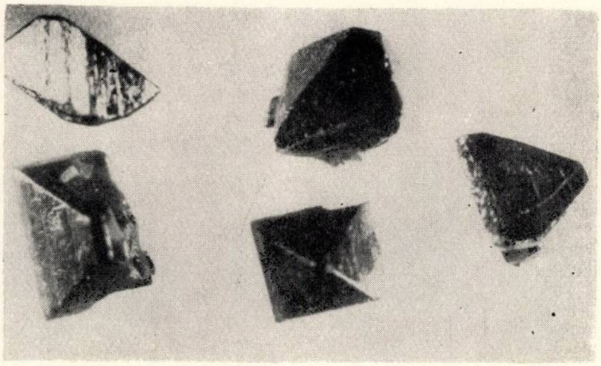


Fig. 1

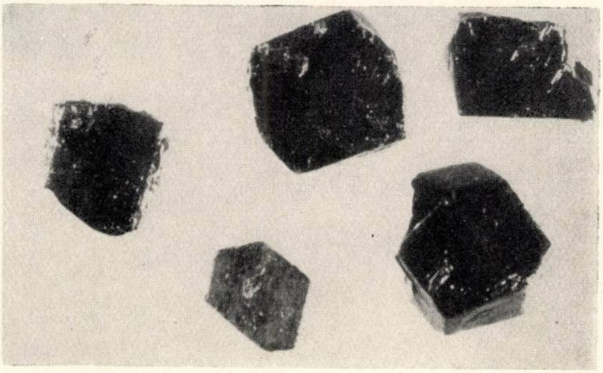


Fig. 2

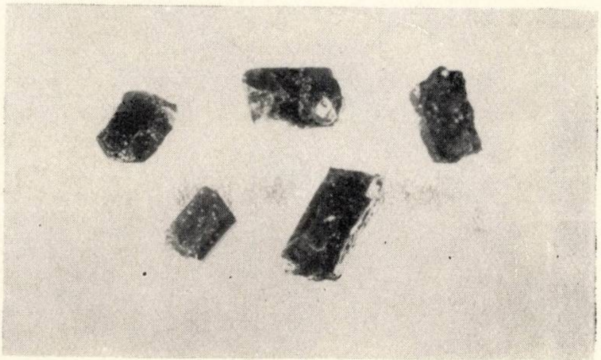


Fig. 3

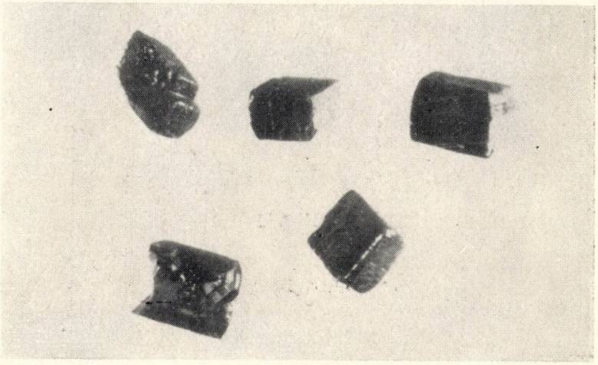


Fig. 4

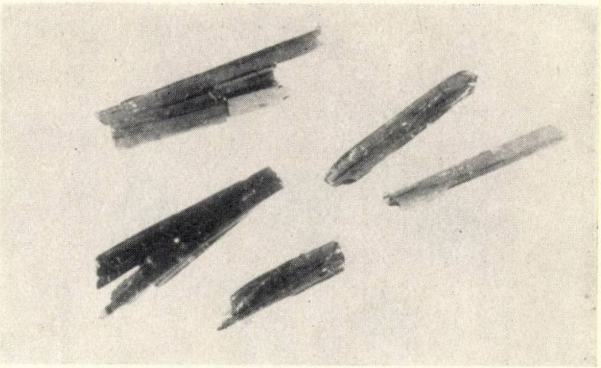


Fig. 5

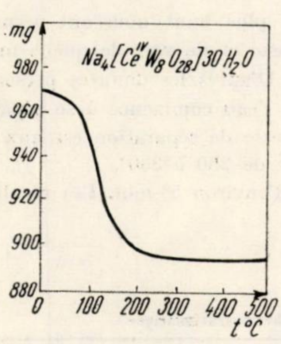


Fig. 6

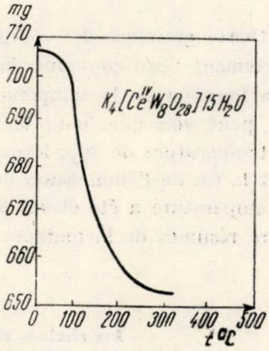


Fig. 7

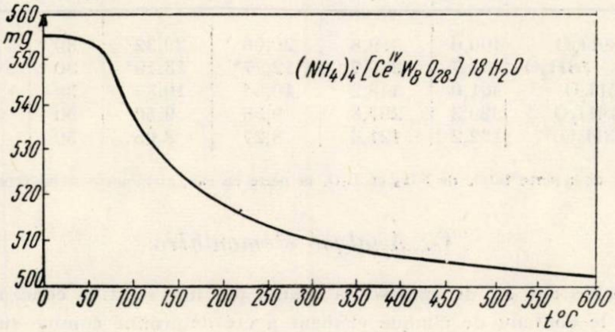


Fig. 8

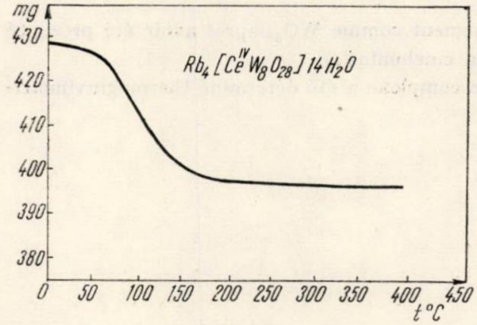


Fig. 9

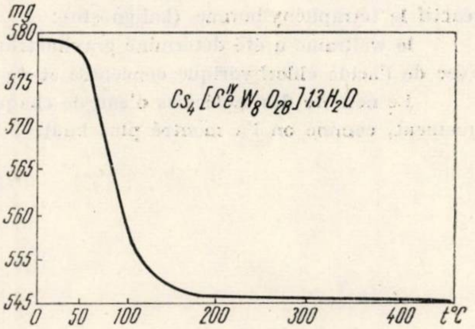


Fig. 10

B. *Analyse thermogravimétrique*

Les thermogrammes des complexes mentionnés plus haut nous ont permis de déterminer directement l'eau contenue dans chaque complexe et de voir de quelle manière ils se séparent en fonction de la température (fig. 6—10). D'après les données présentées sur les figures on peut voir que, pour les cinq substances, l'eau commence à se séparer des cristaux, à la température de 30° ; le maximum de la vitesse de séparation est aux environs de 85 à 90°, et la fin de l'élimination de l'eau est autour de 250 à 300°.

La température a été élevée avec une vitesse d'environ 5° min. Les résultats obtenus peuvent être résumés de la manière suivante :

Tableau 1

Les résultats obtenus par l'analyse thermogravimétrique

Sel	Poids initial de l'échantillon mg	Poids final de l'échantillon mg	Perte de poids en %		Commencement de l'élimination °C	Maximum de vitesse de l'élimination de l'eau °C	Fin de l'élimination de l'eau °C
			calculé pour l'eau de cristal.	*trouvé*			
$Na_4[CeW_8O_{28}] \cdot 30H_2O$	400,0	319,8	20,06	20,32	30	110	330
$(NH_4)_4[CeW_8O_{28}] \cdot 18H_2O$	338,7	286,7	12,97*	13,19*	30	110	550
$K_4[CeW_8O_{28}] . 15H_2O$	501,0	448,2	10,54	10,86	30	100	320
$Rb_4[CeW_8O_{28}] \cdot 14H_2O$	329,3	297,8	9,56	9,50	30	90	300
$Cs_4[CeW_8O_{28}] \cdot 13H_2O$	132,2	121,6	8,27	8,05	30	90	250

* On a déduit de la perte totale de NH_3 et H_2O, la perte en eau, au moment de la décomposition du complexe

C. *Analyse élémentaire*

Les complexes ont été décomposés, à chaud, par une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, puis le contenu de chaque élément a été déterminé comme suit :

le cérium a été déterminé gravimétriquement comme CeO_2 ;

les métaux alcalins ont été déterminés polarographiquement (Na) et par la méthode qui utilise comme réactif le tétraphénylborane (kalignoste) ;

l'azote a été déterminé par la méthode Kjeldahl et par la méthode qui utilise comme réactif le tétraphénylborane (kalignoste) ;

le wolframe a été déterminé gravimétriquement comme WO_3, après avoir été précipité avec de l'acide chlorhydrique concentré et de la cinchonine ;

Le nombre des molécules d'eau de chaque complexe a été déterminé thermogravimétriquement, comme on l'a montré plus haut.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 697–700 (1966)

SALTS OF DYSPROSIUM WITH VARIOUS ORGANIC ACIDS

P. SPACU and ELENA ANTONESCU

Centre of Inorganic Chemistry of the Academy, Bucharest

Received December 3, 1965

New compounds of dysprosium with various organic acids as : monobasic acids derived from benzoic acid(chloro- and bromo-mandelic), dibasic acids (mucic and saccharic) as well as with violuric acid have been studied. On the basis of these studies a method for the separation of dysprosium from other rare earths under the form of chloro-mandelates in the presence of amino-acids was established. A gravimetric method for the determination of dysprosium was also elaborated.

In previous works [1–7] a series of new rare earths compounds with various organic acids have been studied and the conditions for their separation have been established. In the present paper, in continuing the aforementioned study, several new dysprosium compounds with mono- and dibasic acids have been synthesized and studied. Like other elements of the rare earths group, dysprosium forms compounds having a low solubility in water, for $pH \simeq 6$ with several organic acids as : *p*-aminobenzoic, *p*-aminosalicylic, chloro- and bromo-mandelic, adipic, mucic and saccharic.

Some compounds which gave best results in determining and separating rare earths like : dysprosium chloro- and bromo-mandelate, mucate and saccharate were especially studied. With violuric acid, dysprosium forms a coloured compound, which was spectrophotometrically studied in solution.

---

[1] P. Spacu, E. Antonescu, M. Mavrodin and S. Şerban, *Studii şi Cercetări Chim. Acad., Bucarest*, **10**, 163 (1962).

[2] P. Spacu, E. Antonescu, M. Mavrodin and S. Şerban, *Studii şi Cercetări Chim. Acad., Bucarest*, **10**, 357 (1962).

[3] P. Spacu, E. Antonescu, M. Mavrodin and S. Şerban, *Studii şi Cercetări Chim. Acad., Bucarest*, **11**, 385 (1963).

[4] P. Spacu, E. Antonescu, S. Şerban and M. Mavrodin, *Studii şi Cercetări Chim. Acad., Bucarest*, **11**, 411 (1963).

[5] P. Spacu, S. Ploştinaru and E. Antonescu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad., Bucarest*, **12**, 414 (1964).

[6] P. Spacu, E. Antonescu and S. Ploştinaru, *Studii şi Cercetări Chim. Acad., Bucarest*, **13**, 519 (1965).

[7] P. Spacu and M. Mavrodin, *Studii şi Cercetări Chim. Acad., Bucarest*, **13**, 1009 (1965).

A. COMPOUNDS WITH MONOBASIC ACIDS

1. *Dysprosium chloro-mandelate*

To obtain this compound a dysprosium soluble salt is treated with chloro-mandelic acid (dissolved in NH_4OH up to pH = 5). The chemical analysis shows the following formula : $Dy[C_6H_4ClCH(OH)COO]_3$.

The results of the chemical analysis are :

Calcd. : Dy%, 22.68 ; C%, 40.06 ; H%, 2.52
Found : Dy%, 22.60 ; C%, 40.62 ; H%, 2.83

2. *Dysprosium bromo-mandelate*

This compound is obtained in the same manner as the chloro-mandelate. The chemical analysis leads to the formula : $Dy[C_6H_4BrCH(OH)COO]_3$.

Calcd. : Dy%, 19.11 ; C%, 33.80 ; H%, 2.52
Found : Dy%, 19.63 ; C%, 33.56 ; H%, 2.91

B. COMPOUNDS WITH DIBASIC ACIDS

1. *The dysprosium salt of mucic acid*

The aqueous solution containing rare earth ions is treated at low temperature under continuous stirring with a 2% mucic acid water solution. The precipitation reagent is prepared by dissolving mucic acid with ammonium hydroxide until pH = 5, required for complete precipitation of dysprosium, is reached. The chemical analysis of these compounds shows the formula : $Dy_2(C_6H_8O_8)_3 \cdot 6H_2O$.

Results of the chemical analysis :

Calcd. : Dy%, 30.75 ; C%, 20.45 ; H%, 3.43
Found : Dy%, 30.88 ; C%, 20.44 ; H%, 3.21

2. *Compounds of dysprosium with saccharic acid*

By treating a dysprosium soluble salt — $DyCl_3$ — with saccharic acid, the solution remains clear but if the chloride is treated with potassium disaccharate a white precipitate insoluble in water is formed. This precipitate can be dissolved in a large excess of potassium disaccharate or by treating it with NaOH. The solution thus obtained is very stable, both in time and against various precipitation agents. In a general study on the compounds formed by saccharic acid with rare earths[8] we gave the working procedure as well as their formulae in weak acid and in alkaline media.

---

[8] P. Spacu, E. Antonescu and S. Ploştinaru, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 327 (1966).

C. COMPOUNDS WITH VIOLURIC ACID

The violuric acid forms with dysprosium for pH values between 2 and 3 a pink-heliotrope coloured soluble compound. It was spectrophotometrically established that the ratio between violuric acid and $DyCl_3$ is 1 :1. The complete results of this study will be given in a general paper on rare earth compounds with violuric acid.

GRAVIMETRIC DETERMINATION OF DYSPROSIUM

The compounds of dysprosium with chloro- and bromo-mandelic acids as well as with mucic acid are characterized by a practically complete insolubility in water. This property, together with the possibility of a quantitative precipitation, allowed us to develop a new dosing method, chloro-mandelic and mucic acids being used as precipitation agents.

EXPERIMENTAL

Solutions containing rare earths ions are treated at low temperature with a concentrated solution of chloro-mandelic, respectively mucic acid (at pH = 5.5 – 6). The resulted precipitate is filtered off and washed with cold water, calcinated and weighed under the form of oxide.

Table 1

Gravimetric determination of dysprosium with chloro-mandelic acid

No of the sample	Dy_2O_3 in analysis (g)	Dy_2O_3 weighed (g)	Difference (g)
1	0.02018	0.02008	−0.0001
2	0.03027	0.03019	−0.00008
3	0.02421	0.02419	−0.00002
4	0.02623	0.02629	+0.00006

Separation of dysprosium from other rare earth elements

Intending to separate dysprosium from other rare earth elements, the behaviour of chloro- and bromo-mandelate of dysprosium towards glycine

Table 2

Gravimetric determination of dysprosium with mucic acid

No of the sample	Dy_2O_3 in analysis (g)	Dy_2O_3 weighed (g)	Difference (g)
1	0.02018	0.02016	−0.00002
2	0.02018	0.02018	—
3	0.03027	0.03034	+0.00007
4	0.03430	0.03421	−0.00009
5	0.04036	0.04036	—

was analysed. From our previous studies on the separation of rare earths it resulted that chloro- and bromo-mandelates of these elements behave differently towards glycine, thus allowing the division of rare earths into two groups.

The first group is formed by ceritic elements, whose chloro-mandelates pass into solution by treating with glycine. To the second group in which dysprosium is also included — belong yttric elements, whose chloro-mandelates remain unchanged when treated with glycine.

In the present paper indications are given for separating dysprosium from lanthanum and from samarium.

EXPERIMENTAL

The mixture of dysprosium, lanthanum and respectively samarium chloro-mandelates is treated with a hot aqueous solution of glycine 20% (on an average 50–100 ml). To obtain a good separation a pH = 5.5 is needed; the complexing must be made immediately after precipitation and in an excess of aminoacid. Glycine is added under continuous stirring. The precipitate of dysprosium chloro-mandelate remained undissolved after the complexing, is filtered, washed with water and calcinated to oxide.

Table 3

Separation of dysprosium from lanthanum

No	Mixture of $DyCl_3$ and $LaCl_3$ (ml)	Dy_2O_3 calculated (mg)	Dy_2O_3 found (mg)	Difference (mg)
1	1.5 ml $DyCl_3$ 2 ml $LaCl_3$	30.27	30.35	+0.08
2	1.3 ml $DyCl_3$ 1.5 ml $LaCl_3$	26.23	26.30	+0.07
3	1 ml $DyCl_3$ 2 ml $LaCl_3$	20.18	20.08	−0.10
4	2 ml $DyCl_3$ 2 ml $LaCl_3$	40.36	40.32	−0.04

$DyCl_3$ solution contains 20.18 mg Dy_2O_3/ml;
$LaCl_3$ solution contains 18.32 mg La_2O_3/ml.

Table 4

Separation of dysprosium from samarium

No	Mixture of $DyCl_3$ and $SmCl_3$ (ml)	Dy_2O_3 calculated (mg)	Dy_2O_3 found (mg)	Difference (mg)
1	1 ml $DyCl_3$ 1.5 ml $SmCl_3$	20.18	20.11	−0.07
2	2 ml $DyCl_3$ 2 ml $SmCl_3$	40.36	40.42	+0.06
3	1.5 ml $DyCl_3$ 2 ml $SmCl_3$	30.27	30.30	+0.03

$DyCl_3$ solution contains 20.18 mg Dy_2O_3/ml;
$SmCl_3$ solution contains 18.30 mg Sm_2O_3/ml.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 701–703 (1966)

VISIBLE AND ULTRAVIOLET ABSORPTION SPECTRA OF NICKEL O,O-DIETHYLDITHIOPHOSPHATE *)

RALUCA RIPAN, C. MIREL and D. LUPU

Institute of Chemistry of the Socialist Republic of Romania
Department of Inorganic Chemistry, Cluj

Received December 7, 1965

The visible and ultraviolet absorption spectra of $Ni(dtp)_2$ in chloroform, methyl alcohol and acetonitrile have been discussed on the basis of the molecular orbital theory for square-planar metal complexes, developed by Gray and Ballhausen.[1] The interactions with the solvent are considered.

The absorption spectra of $Ni(dtp)_2$ were discussed earlier by Jörgensen.[2] The scheme of the molecular orbitals for square-planar metal complexes with ligands which possess a π-system was given by Gray and Ballhausen.[1] In this case, for square-planar metal complexes with d^8 electronic configuration and with ligands which have a π-system, the following transitions may occur (the ground state being ${}^1A_{1g}$):

— three d-d transitions (parity forbidden as electric dipole transitions)

$$ {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g} \qquad (b_{2g}(\pi^\star) - b_{1g}(\sigma^\star)) $$
$$ {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g} \qquad (a_{1g}(\sigma^\star) - b_{1g}(\sigma^\star)) $$
$$ {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{g} \qquad (e_{g}(\pi^\star) - b_{1g}(\sigma^\star)) $$

In the case of strongly tetragonal distorted complexes there may occur also spin forbidden transitions [1,3]:

— three charge transfer transitions (from the highest filled metal orbital to the most stable empty "ligand" molecular orbital, $a_{2u}(\pi^\star)$):

$$ {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u} \qquad (b_{2g}(\pi^\star) \rightarrow a_{2u}(\pi^\star)) $$

which is orbitally forbidden and should have relatively little intensity,

$$ {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u} \qquad (a_{1g}(\sigma^\star) \rightarrow a_{2u}(\pi^\star)) $$
$$ {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{u} \qquad (e_{g}(\pi^\star) \rightarrow a_{2u}(\pi^\star)) $$

---

*) In this paper, the radical diethyldithiophosphate will be noted dtp.

[1] H.B. Gray and C.J. Ballhausen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 260 (1963).

[2] C.K. Jörgensen, *J. Inorg. Nuclear. Chem.*, **24**, 1571 (1962).

[3] C.J. Ballhausen and A.D. Liehr, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 538 (1959).

whereas the latter transition is expected to show considerably higher intensity.

On the other hand, $\pi_{\text{ligand}} - \pi^{*}_{\text{ligand}}$ transitions may occur.

EXPERIMENTAL

The preparation of $Ni(dtp)_2$ has been described in an earlier paper.[4] The spectra were recorded with a Beckman DK-2A spectrophotometer.

The $Ni(dtp)_2$ complex is diamagnetic both in solid state and in the organic solvents used here.

The $Ni(dtp)_2$ complex is decomposed by water and the absorption spectra correspond to the $Ni(H_2O)_6^{2+}$ ion; moreover, the aqueous solution shows an absorption maximum at 227 mμ, at the same wavelength as that of potassium salt of 0,0-diethyldithiophosphoric acid.

The values of ν_{max} and ε_{max} are given in the table. Shoulders are reported in brackets.

The ν_5 band in acetonitrile is displaced at 27,450 cm^{-1} and another supplementary band appears at $\approx$ 41,000 cm^{-1}.

Table 1

The values of ν_{max} and ε_{max}

Band	in chloroform		in methyl-alcohol
	ν_{max} (cm^{-1})	ε_{max}	ν_{max} (cm^{-1})
ν_1	14490	74	14490
ν_2	19080	92	19050
ν_3	26100	821	26070
ν_4	31250	19000	31590
ν_5	(35330)	4800	(34780)

DISCUSSION

As it has been shown the $Ni(dtp)_2$ complex is diamagnetic; it may be considered[3] a square-planar complex with strong tetragonal distortion with D_{4h} symmetry containing ligands which possess a π-system. The ground state is[3] $^1A_{1g}$.

We assign the bands as follows:

$$\nu_1 : {}^1A_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$$

$$\nu_2 : {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$$

The observed energy difference between these bands is in agreement with theory[1, 2] considering[1] $F_1 = 10\,F_2 \simeq 700$ cm^{-1}.

The molar extinction coefficients given here as well as those of Jörgensen[2] fall in the allowed range for d-d transitions and for the Ni^{2+} ion the interaction of the ground state with the triplet state may display relatively high values, which explains the relatively high intensity of the spin forbidden band, ν_1.

---

[4] R. Ripan and C. Mirel, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. Bucarest*, **13**, 609 (1964).

[5] C.K. Jörgensen, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1362 (1955).

The other possible d-d transitions are masked by the following assigned charge transfer transitions :

$$\nu_3 : {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$$
$$\nu_4 : {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$$
$$\nu_5 : {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}$$

the order of intensities $\nu_3 \ll \nu_4 > \nu_5$ being in agreement with that given by Gray and Ballhausen.[1]

This assignment may be explained on considering that the $a_{1g}(\sigma^\star)$ orbital lies below $e_g(\pi^\star)$ because in the organic solvents used here the *axial interaction* of the $a_{1g}(\sigma^\star)$ orbital with the solvent is small.

Moreover, the energy of the $e_g(\pi^\star)$ orbital is increased by the interaction with the oxygen of the ethyl groups of the dtp radical.

The displacement of the ν_5 band to lower frequencies in methyl alcohol (a more polar solvent than the chloroform) is in agreement with the assignment of these bands, taking into account the axial interaction with the solvent which is greater in methyl alcohol.

The spin-orbit coupling splits the triplet state in the A_2' and E_1' components. The singlet-triplet transition possible in this way, "borrows" intensity[6] from the ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ transition ; it is also favoured by the normal modes of vibration of the D_{4h} group.

Now the three parameters[1] Δ_1, Δ_2 and Δ_3 in chloroform are : $\Delta_1 = 21490\ \text{cm}^{-1}$, $\Delta_2 = 16230\ \text{cm}^{-1}$, $\Delta_3 = -5830\ \text{cm}^{-1}$. In methyl alcohol $\Delta_3 = -4940\ \text{cm}^{-1}$ whereas Δ_1 and Δ_2 is not differing much from the values in chloroform.

In acetonitrile the ν_5 band is displaced to higher frequencies, which is apparently in contradiction with the above assignment because the acetonitrile is more polar than the chloroform ; probably in this case also other factors are acting.

We assign the ν_6 band (at $\overset{\vee}{\vee}$ 41000 cm^{-1}) in acetonitrile to a $\pi_{\text{ligand}} - \pi^\star_{\text{ligand}}$ transition.

---

[6] C. J. BALLHAUSEN, "Introduction to ligand field theory" Mc. Graw Hill Comp., 1962, p. 191.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 705–709 (1966)

STRUCTURE DES FERRICYANURES SIMPLES ET MIXTES D'ARGENT ET DE THALLIUM

C. DRĂGULESCU et P. TRIBUNESCU

Faculté de Chimie industrielle, Timişoara

Reçu le 12 novembre 1965

Dans ce travail on a poursuivi la détermination de la structure cristalline des combinaisons mixtes : $Ag_2Tl[Fe(CN)_6]$ et $AgTl_2[Fe(CN)_6]$, ainsi que celle des combinaisons simples : $Ag_3[Fe(CN)_6]$ et $Tl_3[Fe(CN)_6]$. L'étude des rœntgénogrammes obtenus par la méthode des poudres (Debye – Scherrer) montre que les quatre combinaisons possèdent un réseau cubique à faces centrées.

A la suite des études sur les combinaisons mixtes des cations Ag^+ et Tl^+ avec des anions complexes, on a mis en évidence les deux combinaisons mixtes des anions $[Fe(CN)_6]^{3-}$: $AgTl_2[Fe(CN)_6]$ et $Ag_2Tl[Fe(CN)_6]$.[1] Dans une note antérieure,[2] nous avons montré que les combinaisons, mixtes et simples, des anions $[Co(CN)_6]^{3-}$ avec les deux cations Ag^+ et Tl^+, possèdent une structure réticulaire cubique, appartenant à la classe de symétrie O_h^5 (Fm 3m).

La ressemblance des propriétés et de formule de structure des combinaisons des deux anions complexes avec les cations Ag^+ et Tl^+, nous ont conduit à effectuer une étude rœntgénographique des ferricyanures, mixtes et simples, d'argent et de thallium.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les ferricyanures mixtes $Ag_2Tl[Fe(CN)_6]$ et $AgTl_2[Fe(CN)_6]$ ont été obtenus par précipitation, en faisant réagir les composants en de proportions déterminées.[1] Pour obtenir $Ag_3[Fe(CN)_6]$ à l'état cristallin, nous avons utilisé $K_3[Fe(CN)_6]$ et $[Co(NH_3)_6] . [NO_3]_3$, avec la formation, en première étape, de $[Co (NH_3)_6] . [Fe (CN)_6]$ et qui réagit avec $AgNO_3$ pour donner $Ag_3[Fe(CN)_6]$ en suivant la méthode proposée par Malaguti et Labianca.[4] Pour obtenir $Tl_3[Fe(CN)_6]$ nous avons utilisé la méthode décrite par Cuttica et Canneri,[3] en partant de TlCl et $Ag_3[Fe(CN)_6]$.

---

[1] C. Drăgulescu et P. Tribunescu, *Studii și Cercetări Şti., Chim. Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **5**, 11 (1958).

[2] C. Drăgulescu et P. Tribunescu, *Rev. Chim. Minérale*, **2**, 119 (1965).

[3] V. Cuttica et G. Canneri, *Gazz. chim. Ital.*, **51**, 169 (1921).

[4] A. Malaguti et T. Labianca, *Gazz. chim. Ital.*, **84**, 979 (1954).

[5] J.F. Keggin et F.D. Miles, *Nature*, **137**, 577 (1936).

L'étude rœntgénographique a été effectuée par la méthode Debye–Scherrer, en utilisant une chambre cylindrique dont le diamètre est de 57,5 mm., dans l'appareil Tu R–M–60, pour l'étude de la structure fine. Le faisceau de rayons X a été obtenu à l'aide d'une anode en fer (filtre de Mn).

Les calculs effectués sur les rœntgénogrammes montrent que ces quatre combinaisons possèdent un réseau cubique à faces centrées, ainsi que les cobalticyanures d'argent et de thallium,[2] et généralement les ferricyanures des métaux transitionnels.[5–6]

Tableau 1

Les données structurelles obtenues par les calculs des rœntgénogrammes

h k l	$Ag_3[Fe(CN)_6]$		$Ag_2Tl[Fe(CN)_6]$		$AgTl_2[Fe(CN)_6]$		$Tl_3[Fe(CN)_6]$	
	d	*a*	*d*	*a*	*d*	*a*	*d*	*a*
111			5,979					
200							5,437	10,87
220	3,600	10,18	3,650	10,33	3,737	10,57	3,827	10,84
311	3,107	10,31	3,121	10,36	3,224	10,70	3,277	10,87
222	2,977	10,30	3,035	10,51	3,035	10,51	3,128	10,84
400					2,665	10,66	2,671	10,68
331			2,375	10,33				
420	2,137	10,36	2,328	10,41				
422					2,182	10,69	2,208	10,82
511 333	1,978	10,28	2,004	10,41	2,015	10,47	2,089	10,61
440					1,867	10,56	1,897	10,73
531					1,782	10,54	1,846	10,92
600 442	1,712	10,27						
620					1,662	10,51		
533	1,564	10,25			1,622	10,63	1,664	10,91
622	1,557	10,33	1,563	10,37	1,582	10,49		
711 551					1,472	10,51	1,529	10,92
642					1,396	10,47		
553 731					1,385	10,63	1,412	10,85
800					1,313	10,50		

---

[6] R. Wickoff, «Cristal Structures », tome **2**, Interscience Publ., New York, 1960.

[7] R. Rigamonti, *Gazz. chim. Ital.*, **67**, 137 et 146 (1937). **68**, 803 et 809 (1938).

Les données structurelles obtenues par ces calculs sont présentées dans le tableau 1, qui contient dans sa première colonne les indices *h k l*, des plans réflecteurs et dans les autres colonnes, les distances interréticulaires (d) et l'arête (a) de la maille élémentaire, calculées en angströms, pour chaque combinaison étudiée.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

À l'aide de données du tableau 1 on a calculé les valeurs moyennes des constantes réticulaires, dont les grandeurs sont :

Comb.	$Ag_3[Fe(CN)_6]$	$Ag_2Tl[Fe(CN)_6]$	$AgTl_2[Fe(CN)_6]$	$Tl_3[Fe(CN)_6]$
a (Å) =	10,29	10,38	10,56	10,83

La structure cristalline des quatre combinaisons est une structure composée, ou avec base, formée par quatre réseaux cubiques à faces centrées, parallèles. La base du réseau est une maille élémentaire contenant quatre ions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ et douze cations monovalents.

Compte tenu du fait que la maille élémentaire contient quatre «molécules», on a calculé les densités rœntgénographiques, dont les valeurs sont présentées dans le tableau 2, qui comprend aussi les valeurs expérimentales, déterminées à 22°.

Tableau 2

Valeurs des densités rœntgénographiques

Combinaisons	$Ag_3[Fe(CN)_6]$	$Ag_2Tl[Fe(CN)_6]$	$AgTl_2[Fe(CN)_6]$	$Tl_3[Fe(CN)_6]$
ρ calc.	3,244	3,731	4,083	4,287
ρ exp.	3,221	3,706	4,027	4,274

Dans le réseau cubique dont la maille élémentaire comprend quatre anions $[Fe(CN)_6)]^{3-}$, ceux-ci occupent les nœuds et les centres des faces du cube élémentaire, tandis que les cations monovalents se divisent en deux séries. La première série occupe le centre de la maille élémentaire et le milieu des arêtes, tandis que la deuxième occupe le centre des octants, en formant à l'intérieur de la maille élémentaire un cube simple.

Les positions des ions dans la maillé élémentaire sont indiquées dans le tableau 3 et dans la figure 1.

Tableau 3

Les positions des ions dans la maille élémentaire

Cation.		Positions dans la maille élémentaire			
1re série	Fe^{3+}	0 0 0	1/2 1/2 0	1/2 0 1/2	0 1/2 1/2
	Me^+_1	1/2 0 0	0 1/2 0	0 0 1/2	1/2 1/2 1/2
2e série	Me^+_2	1/4 1/4 1/4	1/4 1/4 3/4	1/4 3/4 1/4	3/4 1/4 1/4
	Me^+_3	1/4 3/4 3/4	3/4 1/4 3/4	3/4 3/4 1/4	3/4 3/4 3/4

Les groupements CN^- se trouvent hexacoordinés avec symétrie octaédrique autour du Fe^{3+} et, si on les considère comme des points, ils se placent en ±(UOO ; OUO ; OOU), où U a une valeur comprise entre 1/5 et 1/4.

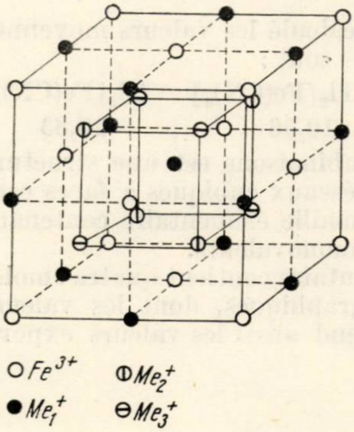


Fig. 1

En raison de la disposition spatiale des particules dans le réseau cristallin, la structure réticulaire des combinaisons : $Ag_3[Fe(CN)_6]$, $Ag_2Tl[Fe(CN)_6]$, $AgTl_2[Fe(CN)_6]$ et $Tl_3[Fe(CN)_6]$ appartient à la classe de symetrié O_h^5 (Fm 3m).

La disposition spatiale des ions dans le réseau démontre aussi que tout comme les ions Me_2^+ et Me_3^+ de la 2e série sont homologues, les ions Fe^{3+} et Me_1^+ sont à leur tour homologues, en générant chacun un réseau cubique à faces centrées.

A cause de cette disposition dans l'espace, la position des trois cations monovalents dans le réseau n'est pas équivalente, d'où leur groupement en deux séries.

C'est ainsi que le cation Me_1^+ est entouré en symétrie octaédrique par six groupements CN^-, tout comme l'atome de fer et à l'encontre de Me_2^+ et Me_3^+, entourés de douze groupements CN^- et situés à une distance plus grande, ce qui détermine la possibilité d'établir une liaison plus énergique entre le cation Me_1^+ et les six groupements CN^-.

L'établissement d'une liaison plus resserrée entre le cation Me_1^+ et les groupements CN^-, nous permet d'assimiler le réseau cristallin avec un complexe polynucléaire tridimensionnel, dont l'unité structurelle n'est pas l'anion $[Fe(CN)_6]^{3-}$, mais le groupement $Me[Fe(CN)_6]$, ainsi qu'on l'avait proposé pour d'autres combinaisons de l'anion $[Fe(CN)_6]^{3-}$ [5,7] ; bien que les liaisons $Me_1^+ - CN$ ne puissent être que des liaisons électrostatiques.[8]

Étant données les liaisons plus faibles, dans le réseau, des cations de la 2e série, Me_2^+ et Me_3^+, ceux-ci peuvent être substitués par d'autres cations de volume approprié, sans modifier le réseau cristallin, substitution qui conduit à la formation de combinaisons mixtes.

En tenant compte du volume des mailles élémentaires des deux combinaisons mixtes $Ag_2Tl\,[Fe(CN)_6]$ et $AgTl_2[Fe(CN)_6]$, on doit admettre que l'unité structurelle — dont on vient de parler — est formée par le groupement $Ag[Fe(CN)_6]^{2-}$ pareil à $Ag_3[Fe(CN)_6]$, c'est-à-dire, le centre de l'arête de la maille élémentaire est occupé par Ag^+ ; c'est seulement dans la combinaison limite $Tl_3[Fe(CN)_6]$, que cet emplacement revient aux ions Tl^+.

L'addition des rayons ioniques ($r_{Fe^{3+}} = 0{,}67$ Å, $r_{Ag^+} = 1{,}26$ Å, $r_{Tl^+} = 1{,}49$ Å et $r_{CN^-} = 1{,}72$ Å) donne pour l'arête de la maille, avec le cation Ag^+ dans l'arête, une valeur de 10,44 Å, tandis que la présence de l'ion Tl^+ dans cette position donne pour $a = 11{,}20$ Å, cette dernière valeur étant trop éloignée de la valeur expérimentale — $a = 10{,}56$ Å — de la combinaison $AgTl_2[Fe(CN)_6]$. L'augmentation du volume de la maille élémentaire, lors du passage d'une combinaison à l'autre confirme aussi cette hypothèse. Ainsi, au moment du passage de $Ag_3[Fe(CN)_6]$ à $AgTl_2[Fe(CN)_6]$ a lieu une augmentation de volume égale à 88 $Å^3$, tandis que lors du passage de $AgTl_2[Fe(CN)_6]$ à $Tl_3[Fe(CN)_6]$ l'augmentation correspond à 93 $Å^3$ c'est-à-dire la substitution de quatre derniers cations Ag^+ par Tl^+, dans la maille élémentaire, détermine un accroissement plus grand du volume, que la substitution des premiers huit cations Ag^+.

---

[8] P. Tribunescu et E. Dronca, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 439 (1965).

CONCLUSIONS

Par l'étude rœntgénographique suivant la méthode des poudres on a déterminé la structure cristalline des ferricyanures, simples et mixtes, d'argent et de thallium. On a établi que toutes ces combinaisons forment un réseau cubique à faces centrées, du groupe spatial O_h^5 (Fm 3m), et dont les mailles élémentaires possèdent les dimensions suivantes :

Pour $Ag_3[Fe(CN)_6]$ ....a=10,29 Å
" $Ag_2Tl[Fe(CN)_6]$ ....a=10,58 Å
" $AgTl_2[Fe(CN)_6]$ ....a=10,56 Å
" $Tl_3[Fe(CH)_6]$ ....a=10,83 Å

L'inéquivalence des positions occupées dans le réseau par les cations, rend possible le remplacement d'une partie de ceux-ci par d'autres à rayon convenable sans modification de la structure cristalline.

Revue Roumaine de Chimie, 11, 705–709 (1966)

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 711–716 (1966)

LES ACIDES HALOGÉNOMANDÉLIQUES, RÉACTIFS DE SÉPARATION ET DE DOSAGE DES TERRES RARES EN PRÉSENCE DE L'URANIUM (VI)

P. SPACU et MARIA MAVRODIN

Institut de Chimie Inorganique de l'Académie, Bucarest

Reçu le 9 décembre 1965

On présente une méthode de séparation et de détermination quantitative des terres rares en présence de l'uranium (VI), en utilisant comme réactifs les acides chloro et brommandélique. La méthode proposée est fondée sur la propriété des acides halogénomandéliques de précipiter quantitativement les terres rares et de former, dans les mêmes conditions, avec l'uranium (VI) un complexe soluble.

La littérature de spécialité indique, pour la séparation de l'uranium des terres rares, une série de méthodes basées sur des réactions de précipitation et de complexion, d'extraction,[1] de séparation sur des colonnes à échangeurs d'ions, etc.[2]

En outre des réactifs classiques de séparation (l'excès d'oxalate d'ammonium et le carbonate d'ammonium) des méthodes plus récentes proposent la séparation de l'uranium par la précipitation des terres rares en présence de dibenzoylméthane,[3] de la 2–5 dihydroxy-*p*-benzoquinone, etc.[4]

Nous avons aussi proposé, dans un travail antérieur, comme méthode efficace de séparation, la précipitation des terres rares avec l'acide mucique.[5]

Dans ce travail on propose comme réactifs de séparation de l'uranium des terres rares, les acides halogénomandéliques (chlore- et brommandélique).

---

[1] H. G. Short et W.L. Dutton, *Analyt. Chem.*, **20**, 1073 (1948).

[2] D. Purushotam, *Current Sci.*, **29**, 308 (1960) ; *Chem. Abstr.*, **56**, 5387 (1962).

[3] Z. Gotte, *Naturwiss.*, **1**, 377 (1946).

[4] B. D. Jain et S. P. Singhal, *J. Sci. Ind. Res., India,* **19** B, 494 (1960).

[5] P. Spacu, Maria Mavrodin, Silvia Şerban et Elena Antonescu, *Studii şi Cercetări Chim., Acad. Bucarest,* **11**, 2 (1963).

La méthode proposée est basée sur :

a. la capacité des acides chlore et brommandélique, que nous avons étudiée dans une série de travaux antérieurs[6-9] de précipiter quantitativement les terres rares sous la forme des composés caractérisés par la formule générale : Me $[C_6H_4ClCH(OH)COO]_3$ et Me$[C_6H_4BrCH(OH)COO]_3$, insolubles dans l'eau ;

b. la propriété des acides halogénomandéliques de former avec l'uranium (VI), dans des conditions identiques de travail (solution aqueuse, saturée, à $pH = 4-5$), un complexe soluble, stable, de couleur jaune intense.

A. L'ÉTUDE THÉORIQUE DES POSSIBILITÉS DE SÉPARATION

Pour établir la base théorique de la méthode et pour trouver les conditions optima de travail, étant donné que la réaction entre les terres rares et les acides chlore et brommandélique nous était connue par nos travaux antérieurs, dans la première partie de ce travail nous avons étudié du point de vue qualitatif et quantitatif la réaction de complexation de l'uranium (VI) avec les réactifs ci-dessus mentionnés.

L'étude quantitative du système azotate d'uranyle-acide chlore et brommandélique a été faite par la méthode spectrophotométrique des variations continues, à l'aide d'un spectrophotomètre Zeiss Jena VSU—1, en utilisant des solutions équimolaires de concentration M/60 et M/120 et en travaillant dans le domaine visible du spectre, à de diverses longueurs d'onde ($\lambda = 370$ mμ, $\lambda = 420$ mμ et $\lambda = 440$ mμ).

On a fait des déterminations (les acides chlore et brommandélique n'absorbant pas dans le visible), aussi bien par la méthode classique, en utilisant des preuves témoins qui contiennent toute la quantité d'azotate d'uranyle introduite dans la preuve à mesurer (fig. 1), que par rapport à des preuves-témoins qui contiennent une quantité d'azotate d'uranyle équivalente à l'azotate d'uranyle non complexé (fig. 2).

La conclusion où nous sommes arrivés, à la suite des données expérimentales obtenues en travaillant dans des conditions de concentrations et de longueurs d'onde très différentes, est que l'uranium (VI) forme avec les acides chlore et brommandélique, au $pH = 4-5$, une combinaison complexe, caractérisée par le rapport de formation $UO_2^{2+} : R = 1 : 2$. La caractérisation des complexes UO_2^{2+} : acide chlormandélique et UO_2^{2+} : acide brommandélique a été faite en déterminant la courbe d'absorption dans le domaine $\lambda = 360-500$ mμ (fig. 3).

Tel que nous l'indique la figure 3, l'allure des courbes se ressemble parfaitement : toutes les deux présentent un minimum au $\lambda = 400$ mμ et un maximum au $\lambda = 440$ mμ, le maximum étant plus accentué dans

---

[6] P. Spacu, Elena Antonescu, Maria Mavrodin et Silvia Şerban, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. Bucarest*, **10**, 163 (1962).

[7] P. Spacu, Silvia Şerban, Maria Mavrodin et Elena Antonescu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. Bucarest*, **10**, 363 (1962).

[8] P. Spacu, Elena Antonescu, Maria Mavrodin et Silvia Şerban, *Studii şi Cercetări Chim., Acad. Bucarest*, **11**, 385 (1963).

[9] P. Spacu et Maria Mavrodin, *Studii şi Cercetări Chim., Acad. Bucarest*, **13**, (1965).

le cas du composé UO_2^{2+} — acide brommandélique. Une fois la formation du complexe soluble UO_2^{2+} — acides halogéno-mandéliques confirmée, par l'étude quantitative ci-dessus et étant donné que, dans les mêmes conditions de travail, les terres rares précipitent quantitativement, on a établi la possibilité de séparer l'uranium (VI) des terres rares.

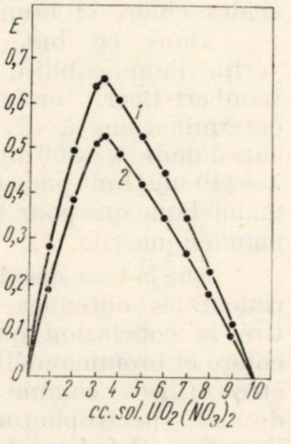


Fig. 1. — La méthode des « variations continues », appliquée à l'étude du système :
1. azotate d'uranyle — acide brommandélique
2. azotate d'uranyle — acide chlormandélique.

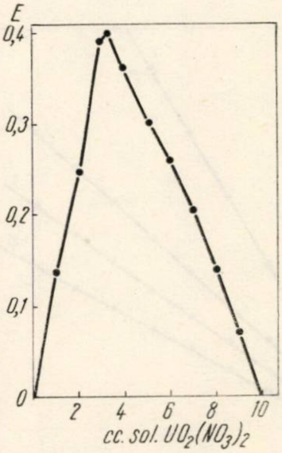


Fig. 2. — La méthode des « variations continues », appliquée à l'étude du système azotate d'uranyle — acide chlormandélique (= 360 m ; d = 2 cm).

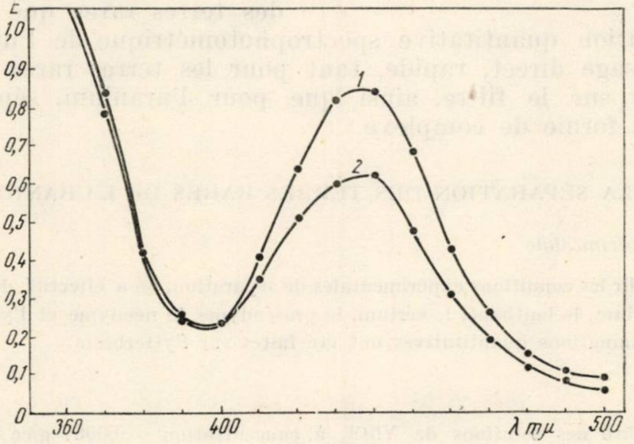


Fig. 3. — L'absorption du composé complexe UO_2^{2+} : R = 1 : 2
1. azotate d'uranyle — acide brommandélique
2. azotate d'uranyle — acide chlormandélique.

Par suite, étant donné que nous avons établi dans des travaux antérieurs la capacité des acides halogénomandéliques de servir comme réactifs pour le dosage gravimétrique des terres rares, nous avons étudié les possibilités de déterminer la quantité de l'uranium séparée, à l'aide d'une méthode spectrophotométrique basée sur la réaction de couleur qui a lieu lorsque l'uranium (VI) est complexé par les acides chlore et brommandélique.

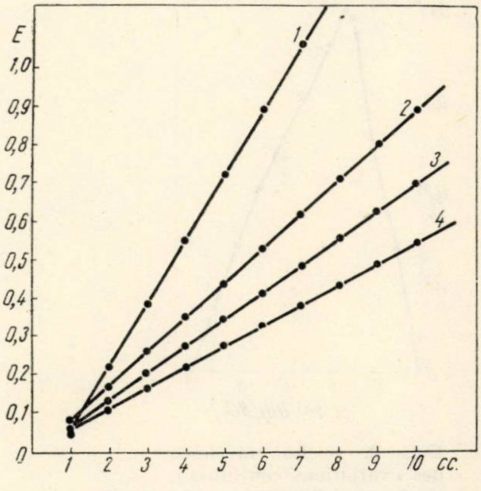


Fig. 4. — La loi de Lambert-Beer, appliquée au système :
— azotate d'uranyle — acide brommandélique ;
(les courbes: 1 — = 360 m ; 2 — = 440 m ; 3 — = 420 m)
— azotate d'uranyle — acide chlormandélique
(la courbe 4 — = 360 m).

Dans ce but nous avons vérifié l'applicabilité de la loi de Lambert-Beer, en faisant des déterminations à diverses longueurs d'onde ($\lambda = 360$ mμ, $\lambda = 420$ mμ, $\lambda = 440$ mμ) tant pour l'acide chlormandélique que pour l'acide brommandélique (fig. 4).

Sur la base des données expérimentales obtenues nous avons tiré la conclusion que les acides chlore et brommandélique peuvent être utilisés comme réactifs de dosage spectrophotométrique de l'uranium (VI) (on a fait des déterminations pour $1{,}9.10^{-5}$—$1{,}5.10^{-4}$ g uranium/cc).

La capacité des acides halogénomandéliques de pouvoir être utilisés aussi bien en tant que réactifs de dosage gravimétrique des terres rares que des réactifs de détermination quantitative spectrophotométrique de l'uranium (VI), permet le dosage direct, rapide, tant pour les terres rares séparées en phase solide sur le filtre, ainsi que pour l'uranium, séparé dans le filtrat, sous forme de complexe.

B. LA SÉPARATION DES TERRES RARES DE L'URANIUM

Partie expérimentale

Pour établir les conditions expérimentales de séparation, on a effectué des études qualitatives sur l'yttrium, le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme et l'ytterbium.

Les déterminations quantitatives ont été faites sur l'ytterbium.

Réactifs

On a utilisé des solutions de $YbCl_3$ à concentration = 0,0087 g/cc et des solutions d'azotate d'uranyle à concentration 0,00836 g/cc.

Les concentrations de ces solutions ont été vérifiées par calcination à l'état d'oxyde.

On a utilisé aussi des solutions saturées d'acide chlore et brommandélique, menées au pH = 5, par NH_4OH.

Mode de travail

La solution aqueuse, contenant les ions d'ytterbium et d'uranium (VI) est traitée à froid, en l'agitant continuellement, avec une solution saturée d'acide chlore ou brommandélique. On observe immédiatement la formation d'un précipité blanc de chlormandélate d'ytterbium et, comme résultat de la complexion des ions d'uranium (VI), on voit que la couleur de la solution qui recouvre le précipité est jaune intense.

Après que le précipité de chlormandélate d'ytteribum se soit déposé, on le sépare de la solution qui contient l'uranium (VI), par décantation et filtration (papier de filtre à bande blanche).

Ensuite on lave le précipité avec de l'eau qui contient de l'acide chlore ou brommandélique.

Pour améliorer la séparation, en éliminant les ions d'uranium (VI) qui auraient pu rester dans le précipité de chlormandélate d'ytterbium, après cette première précipitation, par suite, on a procédé à la dissolution du précipité initial, enrichi en terre rare, avec une solution d'acide chlorhydrique 1 :3, après quoi on répète d'une façon analogue l'opération de séparation.

Le contrôle de la séparation a été fait par l'analyse qualitative et quantitative du précipité, calciné à l'état d'oxyde.

L'analyse qualitative effectuée après deux opérations successives de séparation, indique l'absence des ions d'uranium (VI) dans le précipité (réactifs : l'oxine et la ferrocyanure de K).

Les résultats obtenus sont indiqués dans les tableaux 1 et 2.

Tableau 1

Réactif de séparation — l'acide chlormandélique

N°	La composition du mélange initial ml	Yb_2O_3 calculé dans le mélange initial g	Yb_2O_3 trouvé après la séparation g	Différence g%
1	1 ml sol $YbCl_3$ 1 ml sol $UO_2(NO_3)_2$	0,00870	0,00875	+0,57
2	1,5 ml sol $YbCl_3$ 1 ml sol $UO_2(NO_3)_2$	0,01305	0,01315	+0,76
3	2 ml sol $YbCl_3$ 1 ml sol $UO_2(NO_3)_2$	0,01740	0,01745	+0,28
4	2,5 ml sol $YbCl_3$ 2 ml sol $UO_2(NO_3)_2$	0,02175	0,02190	+0,67
5	3 ml sol $YbCl_3$ 5 ml sol $UO_2(NO_3)_2$	0,02610	0,02630	+0,76
6	3,5 ml sol $YbCl_3$ 4 ml sol $UO_2(NO_3)_2$	0,03045	0,03065	+0,65
7	4 ml sol $YbCl_3$ 6 ml sol $UO_2(NO_3)_2$	0,03480	0,03500	+0,57
8	5 ml sol $YbCl_3$ 8 ml sol $UO_2(NO_3)_2$	0,04350	0,04380	+0,68
9	2 ml sol $YbCl_3$ 6 ml sol $UO_2(NO_3)_2$	0,01740	0,01750	+0,56
10	3 ml sol $YbCl_3$ 9 ml sol $UO_2(NO_3)_2$	0,02610	0,02635	+0,94

Tableau 2

Réactif de séparation — l'acide brommandélique

Nº	La composition du mélange initial ml	Yb_2O_3 calculé dans le mélange initial g	Yb_2O_3 trouvé après la séparation g	Différence g%
1	1 ml sol $YbCl_3$ 1 ml sol $UO_2(NO_3)_2$	0,00870	0,00870	—
2	1,5 ml sol $YbCl_3$ 1 ml sol $UO_2(NO_3)_2$	0,01305	0,01310	+0,38
3	2 ml sol $YbCl_3$ 1 ml sol $UO_2(NO_3)_2$	0,01740	0,01740	—
4	2,5 ml sol $YbCl_3$ 2 ml sol $UO_2(NO_3)_2$	0,02175	0,02185	+0,45
5	3 ml sol $YbCl_3$ 5 ml sol $UO_2(NO_3)_2$	0,02610	0,02620	+0,38
6	3,5 ml sol $YbCl_3$ 4 ml sol $UO_2(NO_3)_2$	0,03045	0,03060	+0,49
7	4 ml sol $YbCl_3$ 6 ml sol $UO_2(NO_3)_2$	0,03480	0,03495	+0,42
8	5 ml sol $YbCl_3$ 10 ml sol $UO_2(NO_3)_2$	0,04350	0,04370	+0,45

Les données de ces tableaux nous montrent que la pureté de l'ytterbium séparé est plus grande lorsqu'on utilise l'acide brommandélique.

CONCLUSIONS

Sur la base des données expérimentales obtenues on peut conclure que :

1. pour séparer des terres rares de l'uranium on peut utiliser comme réactifs de précipitation et complexion les acides halogénomandéliques, chlore et brommandélique ;
2. pour obtenir une séparation de grande efficacité, il est recommandable de faire deux précipitations successives.

Revue Roumaine de Chimie, 11, 717–724 (1966)

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES HEXATHIOCYANATO-CHROM-(III)-IONS

II. HEXATHIOCYANATOCHROMIATE DER HEXAMMIN- UND MONOACIDO-PENTAMMIN-CO(III) REIHEN

RALUCA RIPAN, CS. VÁRHELYI und I. GĂNESCU

aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität „Babeş-Bolyai", Cluj

Eingegangen am 3. November 1965

Es wurden 21 neue Komplexsalze durch doppelte Umsetzung aus der wässerigen Lösung der $K_3[Cr(NCS)_6]$ und Hexammin-, bzw. Monoacido-pentammin-Co(III)-salze erhalten. Die thermische Stabilität dieser Verbindungen wurde auf thermogravimetrischem Wege untersucht.

Mit Ausnahme der Metallkationen: Pb^{++}, Hg^{++}, Bi^{+++}, ergeben die polyvalenten Metallkationen mit dem Hexathiocyanato-chrom (III)-ion keine einheitlichen Salze. A. Scagliarini und B. Tartarini[1] haben einige Komplexsalze der $H_3[Cr(NCS)_6]$ aus konzentrierten wässerigen Lösungen von $Me^{II}SO_4$ (Me = Mn, Co, Ni, Mg, Ca, Zn, Cd, Sr) und Karbamid erhalten ($[Me^{II}C_6H_{12}N_4H_2O]_3[Cr(NCS)_6]_2$). P. Pfeiffer und Mitarbeiter[2–4] haben einige Derivate aus dieser Klasse mit $[Cr(en)_3]^{+3}$, $[Cr(o\text{-Phen})_3]^{+3}$, $[Cr(en)_2H_2O\,Br]^{+2}$, und A. Werner und H. Kalkmann[5] mit $[Cr(Karbamid)_6]^{+3}$ isoliert. G. Spacu und G. Grecu[6] haben einige äthylendiaminhaltige Komplexsalze: $[Cu(en)_2]_3[Cr(NCS)_6]_2$, $[Zn(en)_2]_3[Cr(NCS)_6]_2$ und $[Cd(en)_3]_3[Cr(NCS)_6]_2$ beschrieben. Aus der Hexammin-Co-(III)-Reihe sind nur die von G. Spacu und G. Grecu[7–8] hergestellten $[Co(NH_3)_6][Cr(NCS)_6]\cdot 2H_2O$ und $[Co(en)_3][Cr(NCS)_6]$ bekannt. Hexathiocyanatochromiate der Monoacido-pentammin-Reihe sind unbekannt. Alle diese Verbindungen mit Metall-ammin-kationen sind in Wasser relativ schwer lösliche, kristalline Niederschläge.[9]

---

[1] A. Scagliarini und B. Tartarini, *Gazz. chim. Ital.*, **53**, 139, 617 (1920).

[2] P. Pfeiffer, *Liebigs Ann. Chem.*, **346**, 802 (1906).

[3] P. Pfeiffer und A. Stern, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **40**, 3834 (1907).

[4] P. Pfeiffer und B. Werdelmann, *Z. anorg. Chem.*, **263**, 31 (1950).

[5] A. Werner und H. Kalkmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **322**, 317 (1902).

[6] G. Spacu und G. Grecu, *Bul. Soc. St. Cluj*, **5**, 422 (1930).

[7] G. Spacu und G. Grecu, *Bul. Soc. St. Cluj*, **6**, 238 (1931).

[8] G. Spacu und G. Grecu, *Bul. Soc. Ştiinţe, Cluj*, **7**, 13 (1932).

[9] K. B. Iatsimyrski, „Termokhimia komplexnykh soedinenii", Izd. Akad. Nauk SSSR. Moskau, 1951, S. 67.

Die thermochemischen Ionradien der wohlbekannten Kobalt(III)-ammin-komplexkationen vom Hexammin- und Monoacido-pentammin-Typus sind annähernd 2,4—2,6 Å, und des $[Cr(NCS)_6]^{-3}$ annähernd 2,5—2,6 Å (analog mit dem $[Co(NO_2)_6]^{-3}$: 2,5 Å), und deshalb begünstigen die thermochemischen energetischen Faktoren die Bildung von schwerlöslichen Komplexsalzen der H_3 $[Cr(NCS)_6]$-Säure mit den obenerwähnten Komplexkationen. Wir haben eine Reihe von doppelten Umsetzungsreaktionen mit verdünnten wässerigen Lösungen von Kobalt (III)-amminsalzen und von $K_3[Cr(NCS)_6]$ durchgeführt. Die zur Ausgangssubstanz dienenden Komplexsalze wurden nach den Literaturangaben [10-20] synthetisiert.

Die Monoacido-pentammin-Co(III)-salze vom $[Co\,(en)_2\ X\ Amin]y_2$ Typus („X" = Cl, Br) wurden aus 1,6-$[Co\,(en)_2Cl_2]Cl$, bzw. aus 1,6-$[Co\,(en)_2Br_2]$ Br durch Einwirkung von aliphatischen, aromatischen und heterocyklischen Aminen dargestellt. [17-20] Nach unseren Beobachtungen, führt diese Substitutionsreaktion nur im Falle der folgenden Amine : Pyridin, Benzylamin, β- und γ-Picolin, zu einheitlichen$[Co(en)_2\ X\ Amin]\ X_2$-Produkten. Mit den meisten aromatischen Monoaminen und Diaminen bilden sich 1,2-$[Co(en)_2Cl_2]^+$, $[Co(en)_2H_2OX]^{+2}$ $[Co(en)_3]^{+3}$ in verschiedenen Verhältnissen neben $[Co\,(en)_2\ X\ Amin]\ X_2$, und deshalb konnten wir ihre Hexathiocyanatochromiate in reinem Zustand nicht herstellen.

Die hergestellten Hexathiocyanatochromiate lösen sich leicht in einigen polaren Lösungsmitteln und sind in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich.

Die thermische Stabilität der obenerwähnten Komplexsalze ist von der Natur der Komplexkationen beeinflußt, wie aus den thermogravimetrischen Analysen ersichtlich.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. *1,2-* $[Co\ (NH_3)_4\ (H_2O)_2]\ [Cr(NCS)_6]$

2,3 g $[Co(NH_3)_4\ CO_3]$. NO_3 (10 m Mol) werden in 50 ml 15 proz. Schwefelsäure gelöst und mit 5,9 g $K_3[Cr(NCS)_6]$. 4 H_2O in 100 ml Wasser vereinigt. Nach kurzer Zeit kristallisieren sich glänzende, rotviolette, unregelmäßige Tafeln aus. Der Niederschlag wird auf einer

---

[10] A. Werner, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **40**, 262 (1907).

[11] J. Bailar und J. B. Work, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 176 (1945).

[12] S. M. Jörgensen, *Z. anorg. Chem.*, **5**, 147 (1894).

[13] R. Duval, *Ann. Chim. France*, [10], **18**, 241 (1932).

[14] A. Werner, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **22**, 91 (1899).

[15] S. M. Jörgensen, *J. prakt. Chem.*, [2], **41**, 440 (1890).

[16] A. Werner, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **44**, 1887 (1911).

[17] H. Meisenheimer und F. Kiderlen, *Liebigs Ann. Chem.*, **438**, 217 (1924).

[18] M. Vogel, „Dissertation", Zürich, 1905, S. 10.

[19] A. V. Ablov, *Bull. Soc. chim. France*, [5], **3**, 2270 (1936).

[20] A. V. Ablov, *Bull. Soc. chim. France*, [5], **4**, 1783 (1937).

Nutsche abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, dann bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet. Ausbeute : 1,1 g (18,6% d.T.)

Analyse : *Gef.* : Co + Cr 19,61 ; NH_3 12,16
Aus $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]$ $[Cr(NCS)_6]$ (563,5)
Ber. : Co + Cr 19,68 ; NH_3 12,06

2. $1,2\text{-}[Co(en)_2\,(H_2O)_2]\;[Cr\,(NCS)_6]$

2,85 g 1,6-$[Co\,(en)_2\,Cl_2]Cl$ (10 mMol) in 30 ml Wasser werden mit überschüssigem, feuchtem Ag_2O behandelt.[10] Die entstehende rote Flüssigkeit wird abfiltriert, mit Wasser auf 200 ml Volumen aufgefüllt, mit 3 ml Eisessig angesäuert und dann mit 5,9 g $K_3[Cr(NCS)_6]$. 4 H_2O in 100 ml Wasser versetzt.

Rotvioletter, kristallinischer Niederschlag. Ausbeute : 2,9 g (48% d.T.)

Analyse : *Gef.* : Co + Cr 17,91 ; N 22,45
Aus $[Co(C_2H_8N_2)_2\,(H_2O)_2]$ $[Cr\,(NCS)_6]$ (615,5)
Ber. : Co + Cr 18,03 ; N 22,69

Bemerkung : Die Verbindung : $[Co\,(NH_3)_3\,(H_2O)_3]$ $[Cr\,(NCS)_6]$, konnten wir in reinem Zustand nicht aus $[Co(NH_3)_3\,(H_2O)_3]\,(NO_3)_3$ erhalten, das bei der Hydrolyse vom Nichtelektrolyt : $[Co\,(NH_3)_3\,(NO_3)_3]$ durch doppelte Umsetzung entsteht.

3. $[Co(Dip)_3]\;[Cr\,(NCS)_6]$

2,5 g $[Co\,(NH_3)_5\,Cl]Cl_2$ (10 mMol), 4,5 g α-α'-Dipyridyl in 100 ml 2 proz. Essigsäure werden auf dem Wasserbade 2–3 Stunden erwärmt, dann mit Wasser auf 500 ml Volumen aufgefüllt und mit 5,9 g $K_3[Cr(NCS)_6]$. 4 H_2O in 100 ml Wasser behandelt.

Gelbbrauner, mikrokristalliner Niederschlag. Ausb. : 4,8 g (52% d.T.).

Analyse : *Gef.* : Co + Cr 12,04 ; S 19,98
Aus $[Co(C_{10}H_8N_2)_3]$ $[Cr(NCS)_6]$ (928)
Ber. : Co + Cr 11,96 ; S 20,60

4. $[Co\,(o\text{-}Phen)_3]\;[Cr(NCS)_6]$

2,5 g $[Co(NH_3)_5\,Cl]Cl_2$ (10 mMol), 6,0 g *ortho*-Phenantrolin in 100 ml 2 proz. Essigsäure werden auf dem Wasserbade 2–3 Stunden erwärmt, dann mit Wasser auf 500 ml Volumen aufgefüllt und mit 5,9 g $K_3[Cr(NCS)_6]$. 4 H_2O in 200 ml Wasser behandelt. Gelbbrauner, mikrokristalliner Niederschlag. Ausb. : 6,0 g (60% d.T.).

Analyse : *Gef.* : Co + Cr 11,34 ; S 18,98
Aus $[Co(C_{12}H_{10}N_2)_3]$ $[Cr(NCS)_6]$ (1006)
Ber. : Co + Cr 11,10 ; S 19,12

5. $1,2\text{-}[Co(en)_2\,(NH_3)_2]\;[Cr\,(NCS)_6]$

2,85 g 1,6-$[Co(en)_2\,Cl_2]Cl$ (10 mMol) in 100 ml Wasser werden auf dem Wasserbade mit 10–15 ml 20 proz. NH_3-Lösung und mit 1 g aktiver Kohle erwärmt.[11] Nach Verschwinden des Ammoniakgeruches, filtriert man die gelbe Lösung und versetzt mit 5,9 g $K_3[Cr\,(NCS)_6]\,.\,4H_2O$ in 500 ml Wasser. Es fällt sofort eine gelbviolette, mikrokristalline Masse aus. Ausb. : 3,9 g (54% d.T.)

Analyse : *Gef.* : Co + Cr 15,42 ; NH_3 4,77
Aus $[Co\,(C_2H_8N_2)_2\,(NH_3)_2]$ $[Cr\,(NCS)_6]$ (723,66)
Ber. : Co + Cr 15,33 ; NH_3 4,69

6. $[Co\,(NH_3)_5\,NO_2]_3\,[Cr\,(NCS)_6]_2 \cdot 2\,H_2O$

1,5 g $[Co\,(NH_3)_5\,H_2O]\,Cl_3$ (5 mMol) und 3 g $NaNO_2$ in 75 ml Wasser werden auf dem Wasserbade 1–2 Stunden erwärmt, dann mit Essigsäure angesäuert und mit 5,9 g $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4\,H_2O$ in 200 ml Wasser behandelt.

Gelbbrauner, mikrokristalliner Niederschlag. Ausb. : 1,9 g (82% d.T.)

Analyse : *Gef.* : 3 Co + 2 Cr 19,92 ; NH_3 18,20 ; H_2O 2,40

Aus $[Co(NH_3)_5\,NO_2]_3\,[Cr(NCS)_6]_2 \cdot 2\,H_2O$ (1407,3)

Ber. : 3 Co + 2 Cr 19,90 ; NH_3 18,15 ; H_2O 2,56

7. $[Co(NH_3)_5\,HCOO]_3\,[Cr(NCS)_6]_2 \cdot 5\,H_2O$

1,7 g $[Co(NH_3)_5\,H_2O]\,(NO_3)_3$ (5 mMol) und 5 g Natriumformiat in 100 ml Wasser werden auf dem Wasserbade 3–4 Stunden erwärmt.[13] Die abgekühlte braunrote Lösung wird mit 5,9 g $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4\,H_2O$ in 100 ml Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit kristallisieren rotviolette, unregelmäßige, dünne Platten aus. Ausb. : 2,0 g (82,3% d.T.)

Analyse : *Gef.* : 3 Co + 2 Cr 20,02 ; NH_3 17,45 ; H_2O 6,00

Aus $[Co(NH_3)_5\,HCOO]_3\,[Cr(NCS)_6]_2 \cdot 5\,H_2O$ (1458)

Ber. : 3 Co + 2 Cr 19,70 ; NH_3 17,48 ; H_2O 6,18

8. $[Co(NH_3)_5\,NCS]_3\,[Cr\,(NCS)_6]_2$

1,7 g $[Co(NH_3)_5\,H_2O]\,(NO_3)_3$ und 8 g KCNS in 150 ml Wasser werden auf dem Wasserbade 3–4 Stunden erwärmt.[14] Die abgekühlte, rote Lösung wird mit 5,9 g $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4\,H_2O$ in 100 ml Wasser versetzt.

Nach kurzer Zeit scheiden sich schöne, glänzende, unregelmäßige, rotviolette Platten aus. Ausb. : 1,9 g (81,2% d.T.)

Analyse : *Gef.* : 3 Co + 2 Cr 19,61 ; NH_3 18,09

Aus $[Co(NH_3)_5\,NCS]_3\,[Cr(NCS)_6]_2$ (1407,6)

Ber. : 3 Co + 2 Cr 19,95 ; NH_3 18,15

9. *1,2-*$[Co\,(en)_2\,Cl\,NH_3]_3\,[Cr\,(NCS)_6]_2 \cdot 3\,H_2O$

1,42 g 1,6-$[Co\,(en)_2\,Cl_2]Cl$ (5 mMol) und 10 ml 20 proz. NH_3 werden auf dem Wasserbade 2–3 Stunden erwärmt,[15] dann in 100 ml Wasser gelöst und mit 3 g $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$ in 100 ml Wasser behandelt.

Hellrotviolette, mikrokristalline Masse. Ausb. : 2,0 g (82,6% d.T.)

Analyse : *Gef.* : 3 Co + 2 Cr 18,12 ; NH_3 3,24 ; H_2O 3,60

Aus $[Co(C_2H_8N_2)_2\,Cl\,NH_3]_3\,[Cr\,(NCS)_6]_2 \cdot 3\,H_2O$ (1549,3)

Ber. : 3 Co + 2 Cr 18,13 ; NH_3 3,30 ; H_2O 3,48

10. *1,2-*$[Co\,(en)_2\,Br\,NH_3]_3\,[Cr\,(NCS)_6]_2$

2,1 g 1,6-$[Co\,(en)_2\,Br_2]Br$ (5 mMol) und 10 ml 20 proz. NH_3 in 100 ml Wasser werden auf dem Wasserbade eingeengt,[16] mit 100 ml Wasser behandelt und dann mit 3,0 g $K_3[Cr\,(NCS)_6] \cdot 4\,H_2O$ in 100 ml Wasser versetzt. Mikrokristalliner, dunkelroter Niederschlag. Ausb. 2,0 g (78,7% d.T.).

Analyse : *Gef.* : 3 Co + 2 Cr 17,90 ; NH_3 3,27

Aus : $[Co(C_2H_8N_2)_2\,Br\,NH_3]_3\,[Cr(NCS)_6]_2$ (1628,7)

Ber. : 3 Co + 2 Cr 17,24 ; NH_3 3,13

11. $[Co\ (en)_2\ Cl\text{-}Benzylamin]_3\ [Cr\ (NCS)_6]_2 \cdot 3\ H_2O$

0,80 g $[Co(en)_2\ Cl\ Benzylamin]Cl_2$[17] (2 mMol) werden in 100 ml Wasser gelöst und mit 2 g $K_3[Cr\ (NCS)_6] \cdot 4\ H_2O$ in 100 ml Wasser versetzt. Braunviolettes, mikrokristallines Pulver. Ausb. : 1,2 g (89 % d.T.).

Analyse : *Gef.* : 3 Co + 2 Cr 14,90 ; N 20,35 ; H_2O 3,50

Aus $[Co(C_2H_8N_2)_2\ Cl\ C_6H_5-CH_2-NH_2]_3\ [Cr(NCS)_6]_2 \cdot 3\ H_2O$ (1820)

Ber. : 3 Co + 2 Cr 15,40 ; N 20,77 ; H_2O 3,73

12. $[Co(en)_2\ Br\text{-}Benzylamin]_3\ [Cr(NCS)_6]_2 \cdot 2\ H_2O$

2,1 g 1,6-$[Co(en)_2\ Br_2]Br$ in 50 ml Wasser werden mit 1,7 g Benzylamin in 10 ml Äthanol bei Raumtemperatur behandelt. Nach 2 Tagen wird eine rote Kristallmasse abgesaugt, in 100 ml Wasser gelöst und mit 5,9 g $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4\ H_2O$ in 100 ml Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit fällt eine rotviolette mikrokristalline Masse aus. Ausb. : 0,5 g (15,5 % d.T.)

Analyse : *Gef.* : 3 Co + 2 Cr 14,34 ; N 19,32 ; H_2O 2,00

Aus $[Co\ (C_2H_8N_2)_2\ Br\ C_6H_5-CH_2-NH_2]_3\ [Cr\ (NCS)_6]_2 \cdot 2\ H_2O$ (1935)

Ber. : 3 Co + 2 Cr 14,51 ; N 19,54 ; H_2O 1,86

13. $[Co(en)_2\ Cl\text{-}Pyridin]_3\ [Cr(NCS)_6]_2 \cdot 3\ H_2O$

1,0 g $[Co(en)_2\ Cl\ Pyridin]Cl_2$[18] (2,7 mMol) in 100 ml Wasser werden mit 3 g $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4\ H_2O$ in 100 ml Wasser behandelt. Rotvioletter, mikrokristalliner Niederschlag. Ausb. : 1,4 g (85 % d.T.)

Analyse : *Gef.* : 3 Co + 2 Cr 16,08 ; N 22,01 ; H_2O 3,0

Aus $[Co\ (C_2H_8N_2)_2\ Cl\ C_5H_5N]_3\ [Cr\ (NCS)_6]_2 \cdot 3\ H_2O$ (1735,7)

Ber. : 3 Co + 2 Cr 16,16 ; N 21,77 ; H_2O 3,11

14. $[Co(en)_2\ Br\text{-}Pyridin]_3\ [Cr(NCS)_6]_2 \cdot 3\ H_2O$

2,1 g 1,6-$[Co\ (en)_2\ Br_2]Br$ werden in 100 ml Wasser gelöst und mit 1,5 g Pyridin behandelt. Nach 2tägigem Stehenlassen wird die rote Kristallmasse abfiltriert, in 100 ml Wasser gelöst und mit 5,9 g $K_3[Cr\ (NCS)_6] \cdot 4\ H_2O$ in 100 ml Wasser vereinigt. Braunrotes, mikrokristallines Pulver. Ausbeute : 0,8 g (26 % d.T.)

Analyse : *Gef.* : 3 Co + 2 Cr 14,88 ; N 19,95 ; H_2O 3,00

Aus $[Co\ (C_2H_8N_2)_2\ Br\ C_5H_5N]_3\ [Cr(NCS)_6]_2 \cdot 3\ H_2O$ (1868,9)

Ber. : 3 Co + 2 Cr 15,03 ; N 20,22 ; H_2O 2,89

15. $[Co\ (en)_2\ Cl\text{-}\beta\text{-}Picolin]_3\ [Cr\ (NCS)_6]_2 \cdot 3\ H_2O$

1,0 g $[Co\ (en)_2\ Cl\text{-}\beta\text{-}Picolin]\ Cl_2$ (2,5 mMol) werden in 100 ml Wasser gelöst und mit 3 g $K_3[Cr\ (NCS)_6] \cdot 4\ H_2O$ in 100 ml Wasser vereinigt. Rotviolette, mikrokristalline Masse. Ausb. : 1,6 g (89 % d.T.).

Analyse : *Gef.* : 3 Co + 2 Cr 15,98 ; N 21,43 ; H_2O 3,00

Aus $[Co\ (C_2H_8N_2)_2\ Cl\ C_5H_4N-CH_3]_3\ [Cr\ (NCS)_6]_2 \cdot 3\ H_2O$ (1776,7)

Ber. : 3 Co + 2 Cr 15,80 ; N 21,27 ; H_2O 3,04

16. $[Co\,(en)_2\,Cl\text{-}\gamma\text{-}Picolin]_3\,[Cr\,(NCS)_6]_2\,.\,H_2O$

Darstellung analog der vorhergehend beschriebenen stellungsisomeren Verbindung Rotviolette, mikrokristalline Masse. Ausb. : 1,5 g (86% d.T.)

Analyse : *Gef.* : 3 Co + 2 Cr 16,02 ; N 21,87 ; H_2O 1,10

Aus $[Co\,(C_2H_8N_2)_2\,Cl\,C_5H_4N-CH_3]_3\,[Cr\,(NCS)_6]_2\,.\,H_2O$ (1740,7)

Ber. : 3 Co + 2 Cr 16,13 ; N 21,73 ; H_2O 1,03

17. $[Co\,(en)_2\,Br\text{-}\gamma\text{-}Picolin]_3\,[Cr(NCS)_6]_2$

0,84 g [Co (en)$_2$ Br-γ-Picolin]Cl$_2$ (2 mMol) werden in 100 ml Wasser gelöst und mit 3 g $K_3[Cr\,(NCS)_6]\,.\,4\,H_2O$ in 100 ml Wasser versetzt. Es fällt sofort eine violette, mikrokristalline Masse aus. Ausb. : 1,0 g (81% d.T.).

Analyse : *Gef.* : 3 Co + 2 Cr 15,04 ; S 20,22

Aus $[Co\,(C_2H_8N_2)_2\,Br\,C_5H_4N-CH_3]_3\,[Cr\,(NCS)_6]_2$ (1859,9)

Ber. : 3 Co + 2 Cr 15,10 ; S 20,69

18. $[Co\,(en)_2\,Cl\text{-}o\text{-}Anisidin]_3\,[Cr\,(NCS)_6]_2\,.\,2\,H_2O$

Man verwendet 0,85 g [Co (en)$_2$ Cl-*o*-Anisidin] Cl$_2$[19] (2 mMol) in 100 ml Wasser und 3,0 g $K_3[Cr\,(NCS)_6]\,.\,4\,H_2O$ in 100 ml Wasser für die doppelte Umsetzung. Braunviolette, mikrokristalline Masse. Ausb. : 1,0 (81,5% d.T.)

Analyse : *Gef.* : 3 Co + 2 Cr 15,43 ; N 19,95 ; H_2O 1,60

Aus $[Co\,(C_2H_8N_2)_2\,Cl\,CH_3O-C_6H_4-NH_2]_3\,[Cr\,(NCS)_6]_2\,.\,2\,H_2O$ (1849,8)

Ber. : 3 Co + 2 Cr 15,20 ; N 20,30 ; H_2O 1,49

19. $[Co\,(en)_2\,Cl\text{-}p\text{-}Anisidin]_3\,[Cr\,(NCS)_6]_2$

Darstellung analog der vorhergehend beschriebenen stellungsisomeren Verbindung. Braunviolettes Kristallpulver. Ausb. : 1,1 g (90% d.T.).

Analyse : *Gef.* : 3 Co + 2 Cr 15,37 ; S 21,55

Aus $[Co\,(C_2H_8N_2)_2\,Cl\,CH_3O-C_6H_4-NH_2]_3\,[Cr\,(NCS)_6]_2$ (1813,8)

Ber. : 3 Co + 2 Cr 15,48 ; S 21,17

20. $[Co\,(en)_2\,Cl\text{-}m\text{-}Toluidin]_3\,[Cr\,(NCS)_6]_2\,.\,3\,H_2O$

Wird aus 0,8 g [Co (en)$_2$ Cl-*m*-Toluidin] Cl$_2$[20] (2 mMol) in 200 ml Wasser durch 3 g $K_3\,[Cr\,(NCS)_6]\,.\,4\,H_2O$ in 200 ml Wasser erhalten. Braunviolettes Kristallpulver. Ausb. : 0,8 g (67% d.T.)

Analyse : *Gef.* : 3 Co + 2 Cr 15,80 ; N 21,10 ; H_2O 3,10

Aus $[Co\,(C_2H_8N_2)_2\,Cl\,CH_3-C_6H_4-NH_2]_3\,[Cr\,(NCS)_6]_2.3H_2O$ (1819,8)

Ber. : 3 Co + 2 Cr 15,44 ; N 20,78 ; H_2O 2,96

21. $[Co\,(en)_2\,Cl\text{-}p\text{-}Toluidin]_3\,[Cr\,(NCS)_6]_2\,.\,H_2O$

Darstellung völlig analog des entsprechenden stellungsisomeren *m*-Toluidinsalzes. Braunviolettes Kristallpulver. Ausb. : 1,0 g (82% d.T.)

Analyse : *Gef.* : 3 Co + 2 Cr 15,90 ; N 21,76 ; H_2O 1,20

Aus $[Co\,(C_2H_8N_2)_2\,Cl\,CH_3-C_6H_4-NH_2]_3\,[Cr\,(NCS)_6]_2\,.\,H_2O$ (1783,8)

Ber. : 3 Co + 2 Cr 15,75 ; N 21,21 ; H_2O 1,01

Die dargestellten Hexathiocyanatochromiate der Hexammin- und Monoacido-pentammin-Co(III)-Reihen sind unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol, n-Hexan, Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform.

Die Aquosalze lösen sich schwer in Wasser, die übrigen Salze sind unlöslich in diesem Lösungsmittel. Die obenerwähnten Komplexsalze lösen sich leicht in einigen polaren Lösungsmitteln, wie Aceton, Acetylaceton, Dimethylformamid und Pyridin, oder Picolin.

Tabelle 1

Qualitative Löslichkeitsversuche mit Hexathiocyanatochromiaten

Verbindung	Lösungsmittel											
	Aceton	Acetyl-aceton	Äthyl-acetat	H_2O	Dioxan	Dimethyl-formamid	Methanol	Propanol	n-Pentanol	Pyridin	CCl_4, $CHCl_3$	Benzol, n-Hexan
$[Co(NH_3)_6]\ A^7$	++	++	–	–	–	+	–	–	–	++	–	–
$[Co(en)_3]\ A^7$	–	–	–	–	–	+	–	–	–	++	–	–
$[Co(NH_3)_4\ (H_2O)_2].A$	++	++	+	+	–	++	–	–	–	+	–	–
$[Co(en)_2\ (H_2O)_2].A$	++	++	++	+	–	++	++	–	–	++	–	–
$[Co(Dip)_3]\ A$	+	+	+	–	+	++	–	–	–	++	–	–
$[Co(o\text{-}Phen)_3]\ A$	+	+	–	–	–	++	–	–	–	++	–	–
$[Co(en)_2\ (NH_3)_2]\ A$	++	+	–	–	–	++	–	–	–	+	–	–
$[Co(NH_3)_5\ NO_2]_3.A_2$	–	–	–	–	–	+	–	–	–	+	–	–
$[Co(NH_3)_5HCOO]_3.A_2$	++	+	++	+	–	++	–	–	–	++	–	–
$[Co(NH_3)_5NCS]_3.A_2$	++	++	+	–	–	++	+	–	–	++	–	–
$[Co(en)_2ClNH_3]_3.A_2$	++	++	++	–	–	++	–	–	–	++	–	–
$[Co(en)_2BrNH_3]_3.A_2$	++	++	–	–	–	++	+	–	–	++	–	–
$[Co(en)_2Cl\text{-}benzilamin]_3\ A_2$	++	+	++	–	+	++	–	–	–	++	–	–
$[Co(en)_2\ Br\text{-}benzilamin]_3\ .A_2$	++	++	++	–	–	++	–	–	–	++	–	–
$[Co(en)_2\ ClPy]_3\ .\ A_2$	++	++	+	–	–	++	–	–	–	++	–	–
$[Co(en)_2\ BrPy]_3\ .\ A_2$	++	++	+	–	–	++	–	–	–	++	–	–
$[Co(en)_2\ Cl\text{-}\beta\text{-}Pic]_3.A_2$	++	++	+	–	–	++	–	–	–	++	–	–
$[Co(en)_2\ Cl\text{-}\gamma\text{-}Pic]_3.A_2$	++	++	–	–	–	++	–	–	–	++	–	–
$[Co(en)_2\ Br\text{-}\gamma\text{-}Pic]_3.A_2$	++	++	–	–	–	++	–		–	++	–	–
$[Co(en)_2\ Cl\text{-}o\text{-}Anisidin]_3\ .A_2$	++	++	+	–	–	++	–	–	–	++	–	–
$[Co(en)_2Cl\text{-}p\text{-}Anisidin]_3\ .A_2$	++	++	+	–	+	++	–	–	–	++	–	–
$[Co(en)_2\ Cl\text{-}m\text{-}Toluidin]_3.A_2$	++	++	+	–	–	++	–	–	–	++	–	–
$[Co(en)_2\ Cl\text{-}p\text{-}Toluidin]_3.\ A_2$	++	+	+	–	+	++	–	–	–	++	–	–

„A" = $[Cr(NCS)_6]^{-3}$, „–" = unlöslich, „+" = schwerlöslich,
„++" = leicht löslich

Von den beschriebenen Komplexsalze, wurden 14 Verbindungen auch thermogravimetrisch untersucht. Die Pyrolysenkurven sind in Abb. 1 und 2 dargestellt. Der Pyrolysenvorgang ist in diesen Fällen ein sehr Komplizierter Prozeß. Die Thermolyse verläuft stufenweise unter

Entweichen von N_2, CO_2 und Abgabe von Äthylendiamin, Ammoniak, organischen Aminen, usw. in unstöchiometrischen Verhältnissen.

Der Pyrolysenrückstand ist in allen Fällen ein Gemisch von $Co_3O_4 + Cr_2O_3$, der in stöchiometrischen Verhältnissen entsteht.

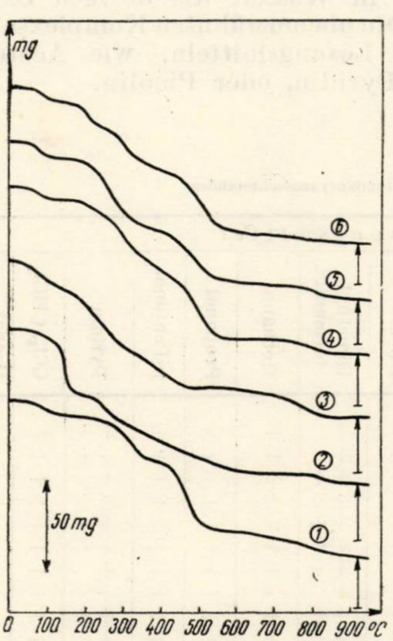


Abb. 1. — Thermogravimetrische Kurven der Hexathiocyanatochromiate :

1, $[Co(en)_2(H_2O)_2][Cr(NCS)_6]$;
2, $[Co(NH_3)_5NO_2]_3[Cr(NCS_6)]_2$;
3, $[Co(NH_3)_5HCOO]_3[Cr(NCS)_6]_2$;
4, 1,2-$[Co(en)_2ClNH_3]_3[Cr(NCS)_6]_2$;
5, $[Co(en)_2ClPy]_3[Cr(NCS)_6]_2$;
6, $[Co(en)_2BrPy]_3[Cr(NCS)_6]_2$.

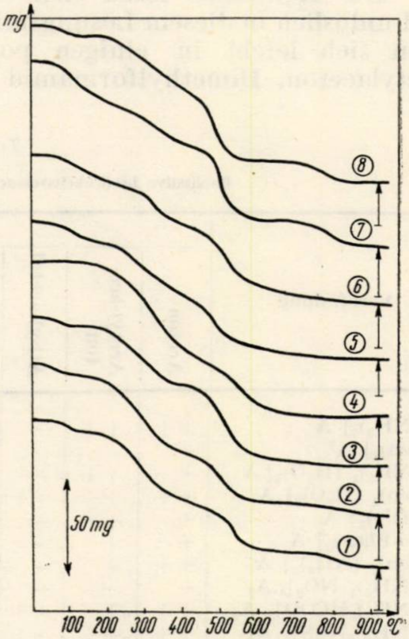


Abb. 2. — Thermogravimetrische Kurven der Hexathiocyanatochromiate :

1, $[Co(en)_2Cl\text{-}\beta\text{-Picolin}]_3[Cr(NCS)_6]_2$;
2, $[Co(en)_2Cl\text{-}\gamma\text{-Picolin}]_3[Cr(NCS)_6]_2$;
3, $[Co(en)_2Br\ \text{Benzylamin}]_3[Cr(NCS)_6]_2$;
4, $[Co(en)_2Cl\ \text{Benzylamin}]_3[Cr(NCS)_6]_2$;
5, $[Co(en)_2Cl\ m\text{-Toluidin}]_3[Cr(NCS)_6]_2$;
6, $[Co(en)_2Cl\ p\text{-Toluidin}]_3[Cr(NCS)_6]_2$;
7, $[Co(en)_2Cl\ o\text{-Anisidin}]_3[Cr(NCS)_6]_2$;
8, $[Co(en)_2Cl\ p\text{-Anisidin}]_3[Cr(NCS)_6]_2$.

Heizungsgeschwindigkeit : 10°/Min. Die Pfeile bezeichnen das Gewicht des entstandenen $Co_3O_4 + Cr_2O_3$ - Gemisches bei 900° in mg.

Die thermische Stabilität dieser Salze ist von der Natur der Komplexkationen, als auch von jener des $[Cr(NCS)_6]^{-3}$-Anions beeinflußt.

Die wasserfreien Substanzen sind bis 150-200° beständig.

Revue Roumaine de Chimie, 11, 725−731 (1966)

PHOSPHATES I.

LES RÉACTIONS DE SYNTHÈSE DU PHOSPHATE TERTIAIRE DE CALCIUM PAR VOIE THERMIQUE

DAN MACAROVICI

Institut de Chimie de l'Académie, Filiale de Cluj

Reçu le 1er novembre 1965

On a étudié à l'aide de l'analyse thermique différentielle et par röntgenographie les réactions qui ont lieu dans la synthèse par voie thermique du phosphate tertiaire de calcium à partir des mélanges stœchiométriques de $CaHPO_4 + CaCO_3$, $Ca_2P_2O_7 + CaO$ et $CaHPO_4 + CaO$. La synthèse a lieu à des températures comprises entre 900 et 1000°, la réaction étant exothermique.

La synthèse, la structure et les propriétés chimiques du phosphate tertiaire de calcium [$Ca_3(PO_4)_2$] ont été un des problèmes assez difficiles de la chimie des phosphates minéraux.

Actuellement sont connues les méthodes de synthèse du phosphate tertiaire de calcium pur, avec une structure définie, aussi bien en solution que par voie thermique.

Dans la littérature relativement récente[1−4] on a établi que le précipité, obtenu en solution, possède une structure similaire à celle de l'hydroxylapatite et que seulement après calcination à 900−1000° apparaît la forme β du phosphate tertiaire de calcium. Dans certaines conditions[3] on peut obtenir directement en solution le β-phosphate tertiaire de calcium.

On connaît depuis longtemps[5] qu'on peut obtenir, par voie thermique, à partir du mélange de phosphate secondaire de calcium et de carbonate de calcium, une série des substances avec différentes structures qui varient entre le pyrophosphate de calcium et le phosphate tertiaire de calcium, en fonction de la quantité de carbonate présente.

Les synthèses par voie thermique[6−8] ont montré qu'on peut obtenir le β-phosphate tertiaire de calcium en calcinant à 1000° les mélanges

---

[1] H.C. Hodge, M.L. Le Fevre et WM.F. Baie, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 156 (1938); *Chem. Abstr.*, **32**, 3683 (1938).

[2] R. Wallaeys et G. Montel, *Bull. Soc. chim. France*, **1959**, 496.

[3] E. Hayek et H. Newesely, *Monatsh.*, **89**, 88 (1958).

[4] J. Ando, *Kôgyô Kagaku Zasshi*, **60**, 535 (1957); *Chem. Abstr.*, **53**, 8787 f (1959).

[5] F. Wibel, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **7**, 220 (1874).

[6] G. Trömel, *Mitt. K.W. Inst. Eisenforsch.*, **14**, 25 (1932).

[7] J.P. Fasting et H. Haraldsen, *Tidsskr. Kjemi, Bergwesen, og Metalurgi*, **3**, 48 (1943).

[8] P.D.S. St. Pierre, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2197 (1955).

stœchiométriques de phosphate secondaire de calcium et de carbonate de calcium ou de pyrophosphate de calcium et de carbonate de calcium.

La structure cristalline du β-phosphate tertiaire de calcium correspond avec la structure du minéral naturel «withlockit » et elle est complètement différente de celle de l'hydroxylapatite.

Dans le présent travail on apporte une contribution au mécanisme de synthèse thermique du phosphate tertiaire de calcium.

Les méthodes d'investigation utilisées ont été l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique et l'analyse röntgen cristallographique.

On trouve des données partielles sur la réaction qui existe entre le phosphate secondaire de calcium et le carbonate de calcium dans les travaux de Wanmaker et les collaborateurs[9] et aussi dans ceux de C. Liteanu et D. Macarovici[10-11] mais, tous ces travaux concernent la synthèse thermique de l'apatite.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

On a employé les substances suivantes :

— phosphate secondaire de calcium anhydre synthétisé d'après «Inorganic Syntheses» ;[12]

— pyrophosphate de calcium obtenu par calcination du phosphate secondaire de calcium à 1000°, pendant une heure ;

— carbonate de calcium p.a. ;

— oxyde de calcium obtenu par calcination du carbonate de calcium à 1200° 2 heures et gardé en fioles hermétiques ;

— hydroxyde de calcium obtenu par hydratation de l'oxyde de calcium.

Les analyses thermiques différentielles de même que celles thermogravimétriques ont été faites sur une installation semiautomatique, type Paulik-Erdely. Les enregistrements röntgen, d'après la méthode Debye-Scherrer, ont été exécutés sur un appareil Tur-60-Dresden.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Dans des travaux antérieurs[10, 11, 13] on a fait les analyses thermiques différentielles des substances mentionnées ci-dessus et on a decelé les températures auxquelles ont lieu les décompositions chimiques et les transformations physiques.

Ainsi, le phosphate secondaire de calcium anhydre subit une déshydratation, suivie de la formation de pyrophosphate de calcium, entre 390 et 480°, avec un effet endothermique maximum à 425—430°.

$$2CaHPO_4 = Ca_2P_2O_7 + H_2O \tag{1}$$

---

[9] W.L. Wanmaker, A.N. Hoekstra et M.G.A. Tak, *Philips Res. Repts.*, **10**, 11, (1955) ; *Chem. Abstr.*, **49**, 8722 g (1955).

[10] C. Liteanu et D. Macarovici, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **8**, 199, (1957).

[11] C. Liteanu et D. Macarovici, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **13**, 517 (1962).

[12] J.C. Bailar jr., «Inorganic Syntheses », tome 4, McGraw-Hill, New York, 1953, p. 19.

[13] D. Macarovici, Rev. Roumaine Chim., **11**, 233 (1966).

Le pyrophosphate de calcium ne présente aucun effet thermique.

Le carbonate de calcium subit une dissociation thermique entre 700 et 950° avec un maximum endothermique à 920°.

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \tag{2}$$

L'oxyde de calcium[13] présente deux transformations polymorphes endothermiques à 470–490° et à 700–715°.

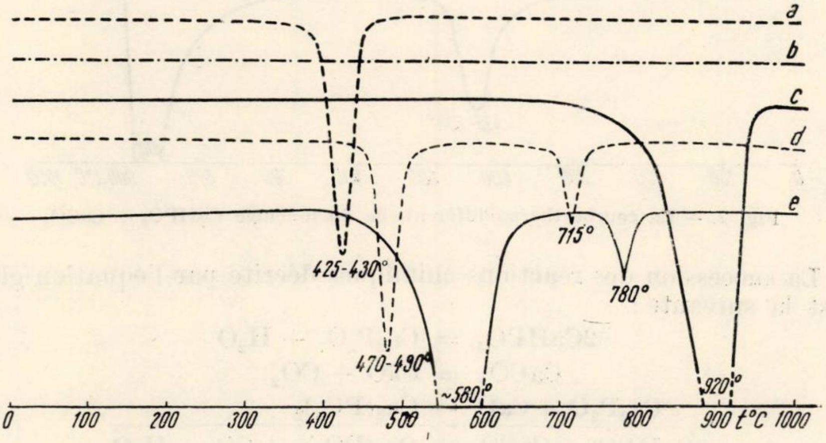


Fig. 1.-Les courbes thermodifférentielles des : *a*, $CaHPO_4$ anhydre ; *b*, β-$Ca_2P_2O_7$; *c*, $CaCO_3$; *d*, CaO ; *e* –$Ca(OH)_2$.

L'hydroxyde de calcium se décompose entre 525–620° avec un maximum endothermique à ∼ 580° et présente aussi une transformation polymorphe à ∼ 780–800°.

$$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O \tag{3}$$

Dans la figure 1 sont représentées les courbes des analyses thermiques différentielles de ces substances.

En comparant les spectres röntgen de ces substances avec celles de la littérature,[14] on constate que le phosphate secondaire de calcium possède la structure cristalline de « monétite » et le pyrophosphate de calcium correspond à la forme β.*

Avec ces substances on a fait une série des mélanges qui ont été ensuite analysés.

a) *Le mélange* $CaHPO_4 + CaCO_3$. Le mélange a été fait dans des proportions stœchiométriques indiquées par l'équation (4) :

$$2\,CaHPO_4 + CaCO_3 = Ca_3(PO_4)_2 + H_2O + CO_2. \tag{4}$$

La courbe de l'analyse thermique différentielle (fig. 2) indique trois effets thermiques : à 425° un effet endothermique, correspondant à la déshydratation du $CaHPO_4$ (équation 1), à 870–880° un effet endothermique, correspondant à la dissociation du $CaCO_3$ (éq. 2) et à 910–920° un effet exothermique, probablement la réaction de synthèse du phosphate tertiaire de calcium.

---

* Aux spectres röntgen on a calculé les valeurs *d/n* qui ont été comparées à celles trouvées dans la littérature et n'ont pas été reproduites dans le texte.

[14] A.O. McIntosh et W.L. Jablonski, *Analyt. Chem.*, **28**, 1424 (1956).

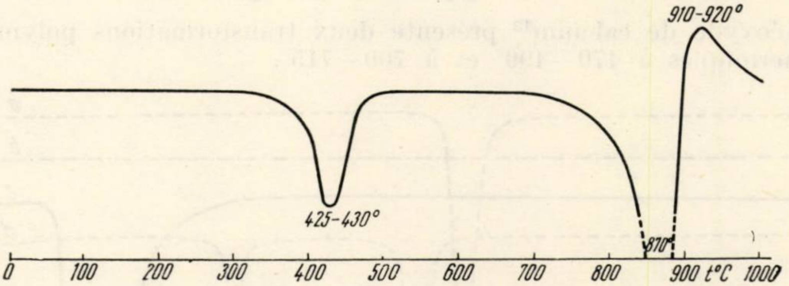


Fig. 2. — La courbe thermodifférentielle du mélange $CaHPO_4 + CaCO_3$

La succession des réactions chimiques décrite par l'équation globale (4) est la suivante :

$$\begin{aligned} 2CaHPO_4 &= Ca_2P_2O_7 + H_2O && (1)\\ CaCO_3 &= CaO + CO_2 && (2)\\ Ca_2P_2O_7 + CaO &= Ca_3(PO_4)_2 && (5)\\ \hline 2CaHPO_4 + CaCO_3 &= Ca_3(PO_4)_2 + CO_2 + H_2O. && (4) \end{aligned}$$

Le spectre röntgen du mélange calciné jusqu'à 1 000° correspond à la structure cristalline de la forme β du phosphate tertiaire de calcium.

Parce que à des températures inférieures à 900° le carbonate de calcium n'est pas encore dissocié, la synthèse du β-$Ca_3(PO_4)_2$ ne peut avoir lieu qu'après cette température.

b) *Le mélange* $Ca_2P_2O_7 + CaO$. Pour établir avec précision si l'effet exothermique qui a lieu à 910–920° correspond à la synthèse du phosphate tertiaire de calcium on a analysé le mélange stœchiométrique du pyrophosphate de calcium avec l'oxyde de calcium (éq. 5).

L'analyse thermique différentielle (fig. 3) indique trois effets thermiques : à 495° et 680° endothermiques et à 970–980° exothermique.

Les deux premiers sont déterminés par les transformations polymorphes de l'oxyde de calcium[13] et le troisième, d'après toutes les apparences, par la réaction de synthèse du phosphate tertiaire de calcium.

On remarque que les maximums des effets thermiques apparaissent déplacés en comparaison avec les données obtenues avec les composants analysés séparément ou avec le mélange précédent.

Par exemple, la deuxième transformation polymorphe de l'oxyde de calcium a lieu à 680° et non à 715° et l'effet exothermique qui a lieu dans le cas précédent à 910–920° est déplacé à 970–980°.

Il est connu que, les réactions chimiques, respectivement leurs effets thermiques, sont influencées par la présence des autres composants du mélange dans le sens d'un accroissement ou d'une diminution de la température de réaction. Ces modifications n'ont aucune influence sur l'essence du phénomène.

On a executé aussi l'analyse röntgen du mélange chauffé à 800° et à 1 000°.

Le mélange chauffé à 800° a la structure du β-$Ca_2P_2O_7$, c'est-à-dire que la réaction n'a pas lieu.

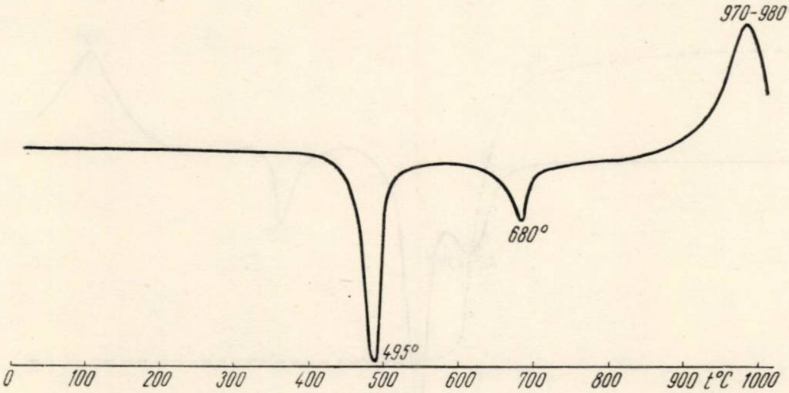


Fig. 3. — La courbe thermodifférentielle du mélange $Ca_2P_2O_7 + CaO$.

Le mélange chauffé à 1 000° possède la structure du β-$Ca_3(PO_4)_2$.

La réaction de synthèse du phosphate tertiaire de calcium a lieu entre 800 et 1 000°, l'effet exothermique de 970—980° étant causé par celle-ci.

c) *Le mélange* $CaHPO_4 + CaO$. On a supposé que, dans le cas de ce mélange, la réaction de synthèse pourra avoir lieu, même partiellement, à une température moins élevée. Cette température pourra être placée entre 400° et 500°, c'est-à-dire, avant, en même temps, ou immédiatement après la déshydratation du phosphate secondaire de calcium.

La supposition est motivée par la présence dans le mélange de l'oxyde de calcium et du pyrophosphate de calcium «à l'état naissant» à 425°, contrairement au cas précédent.

On ne peut exclure la probabilité d'une réaction directe entre le phosphate secondaire de calcium et l'oxyde de calcium, conformément à l'équation (6) :

$$2CaHPO_4 + CaO = Ca_3(PO_4)_2 + H_2O. \qquad (6)$$

On a soumis ce mélange aux mêmes analyses que les précédents.

La courbe de l'analyse thermique différentielle (fig. 4) indique quatre effets thermiques. A ~ 430° un effet endothermique, relativement réduit en intensité, suivi immédiatement d'un autre, aussi endothermique, mais intense, à 500°, le troisième à ~ 680° endothermique et enfin un effet exothermique à ~ 940°.

En comparant avec les données connues, il résulte que le premier effet a été causé par la déshydratation du phosphate secondaire de calcium, le deuxième et le troisième, par les transformations polymorphes de l'oxyde de calcium et le dernier par la réaction de synthèse du phosphate tertiaire de calcium.

L'anomalie en ce qui concerne les intensités relatives des deux premiers effets thermiques (fig. 4) reste le seul argument en faveur de la supposition exposée plus haut.

L'intensité est inversement proportionnelle avec les quantités des substances du mélange [$CaHPO_4 : CaO = 3,77 : 1$ en poids].

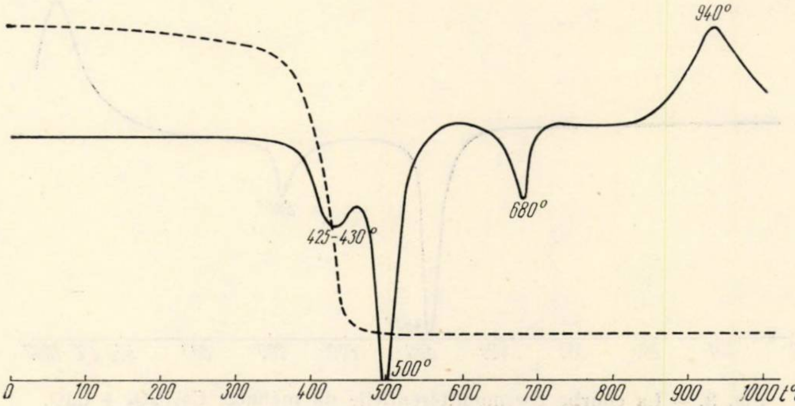


Fig. 4. — Les courbes thermodifférentielle et thermogravimétrique du mélange $CaHPO_4 + CaO$.

L'anomalie peut apparaître à cause de la présence réciproque des deux composants ou à l'apparition d'une réaction chimique, même partielle.

Il y a aussi la possibilité de la réaction de l'oxyde de calcium avec l'eau résultée de la déshydratation du phosphate secondaire de calcium. Cette réaction étant exothermique, on pourrait expliquer ainsi la diminution de l'effet thermique causé par la déshydratation.

Si la réaction de l'eau avec l'oxyde de calcium a lieu, la perte en poids due à la déshydratation aura lieu non pas à 425°, mais à une température plus élevée.

La courbe de l'analyse thermogravimétrique (la courbe ponctuée, fig. 4) indique une perte de poids à 425—430°.

Le spectre röntgen du mélange chauffé à 600° présente des lignes appartenant à la forme γ-$Ca_2P_2O_7$ et les lignes les plus intenses de la forme β-$Ca_2P_2O_7$.[15]

En conclusion l'anomalie observée est due seulement à l'influence réciproque des deux composants.

Les spectres des mélanges chauffés à 800 et 1 000° indiquent les structures cristallines de β-$Ca_2P_2O_7$ respectivement de β-$Ca_3(PO_4)_2$.

L'analyse thermique différentielle n'indique pas le passage de la forme γ en forme β du $Ca_2P_2O_7$, cette transformation ayant lieu très lentement.

Dans tous les cas où β-$Ca_3(PO_4)_2$ n'existe pas encore, on peut déceler aussi des lignes appartenant au spectre de l'oxyde de calcium.

---

[15] R.E. Mesmer et R.R. Irani, *J. Chem. and Eng. Data*, **8**, 530 (1953) ; *Chem. Abstr.*, **60**, 62 (1964).

CONCLUSIONS

a) À partir de tous les mélanges analysés, on peut obtenir par voie thermique le phosphate tertiaire de calcium.

b) La température à laquelle a lieu la réaction de synthèse se trouve entre 900 et 1 000°.

c) La réaction de synthèse est exothermique.

d) La réaction de synthèse proprement dite a lieu entre le pyrophosphate de calcium et l'oxyde de calcium à une température supérieure à 900°.

e) On peut obtenir un phosphate tertiaire de calcium pur.

f) La structure cristalline du phosphate tertiaire de calcium obtenu par cette voie correspond à la forme β, stable au dessous de 1 100°.

g) Le procédé le plus simple pour la synthèse du phosphate tertiaire de calcium consiste dans la calcination pendant 2 heures à 1 000° d'un mélange stœchiométrique de phosphate secondaire de calcium anhydre et de carbonate de calcium.

CONCLUSIONS

a) A partir de tous les mélanges analysés, on peut obtenir par voie thermique le phosphate tertiaire de calcium.

b) La température à laquelle a lieu la réaction de synthèse se trouve entre 800 et 1 000°.

c) La réaction de synthèse est exothermique.

d) La réaction de synthèse [illegible] lieu entre le pyrophosphate de calcium et l'oxyde de calcium à une température supérieure à 800°.

e) On peut obtenir un phosphate tertiaire de calcium pur.

f) La structure cristalline du phosphate tertiaire de calcium obtenu par cette voie correspond à la forme β, stable au-dessous de 1 180°.

g) Le procédé le plus simple pour la synthèse du phosphate tertiaire de calcium consiste dans la calcination pendant 2 heures à 1 000° d'un mélange stoechiométrique de pyrophosphate secondaire de calcium anhydre et de carbonate de calcium.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 733 – 738 (1966)

L'EXTRACTION DU THORIUM PAR LE PHOSPHATE DE TRIBUTYLE DES SOLUTIONS NITRIQUES

S. TĂTARU et GH. FILIP

Laboratoire de l'Expédition Géologique, Bucarest

Reçu le 16 septembre 1965

On a étudié l'extraction du thorium, sous forme de nitrate, par le phosphate de tributyle. Les expériences ont permis de déterminer la capacité d'extraction du solvant en diverses conditions de travail et de préciser le rôle et l'influence des divers facteurs sur l'extraction. On a précisé ainsi l'influence de la concentration du thorium et de l'acide dans la solution initiale et le rôle du diluant dans la phase organique, en déterminant les coefficients de distribution du thorium entre les deux phases. On a démontré la possibilité de l'extraction du thorium par les solvants neutres organo-phosphoriques, des solutions très diluées telles qu'elles résultent des quelques cas de traitement de la matière première minérale.

Le développement de l'énergétique nucléaire et les perspectives favorables de l'utilisation du thorium comme élément fertile dans les réacteurs, posent la question de la purification du thorium extrait des minéraux jusqu'à la pureté demandée par l'industrie nucléaire.

Les divers procédés de la fabrication du thorium pur à partir des minéraux ont été présentés par Zelickman.[1] Bien que l'extraction liquide-liquide ait connu une application très large dans l'industrie de l'uranium et dans la séparation des isotopes radioactifs, les travaux sur l'extraction avec des solvants du thorium sont relativement moins développés. Il est probable que les premières expériences dans ce domaine ont été effectuées par L. Imre,[2] mais elles n'ont pas connu un développement très ample, faute d'intérêt pour les combinaisons pures du thorium.

Les recherches effectuées plus récemment ont eu comme but l'explication de quelques questions fondamentales de l'extraction liquide-liquide et l'obtention des combinaisons pures du thorium partant de ses minerais.[3-6] Ces derniers travaux ont été orientés vers la valorisation de la monazite de l'Inde, de l'Australie, et du Brésil. Ils ont demontré que le procédé d'extraction amine liquide-liquide peut être utilisé pour la séparation du thorium des liqueurs obtenues par la décomposition de la monazite avec l'acide sulfurique. De même façon a été démontrée la possibilité de l'extraction du thorium par le phosphate de tributyle des liqueurs nitriques[6] et de la séparation du thorium des terres rares, dont quelques unes sont très dangereuses dans le combustible nucléaire à cause de leur grande section d'adsorption pour les neutrons.[7-8]

---

[1] A.N. Zelickman, « Metallurghia redkozemelnyh metallov toria i urana ». Metallurgizdat. Moscou, 1960, p. 7—170, 196—224.

[2] L. Imre, *Z. anorg. Chem.*, **214**, 1954, (1927).

Dans la matière première thorifère soumise aux traitements chimique ou hydrométallurgique les teneurs du thorium et de l'uranium sont habituellement plus réduites que la teneur des terres rares. D'autre part, dans les diverses étapes de la technologie du thorium résultent des solutions à faible teneur dont il sera utile d'extraire le métal. Bien que la question de l'extraction du thorium des liqueurs à faible teneur ait une importance certaine technologique et scientifique, la majorité des recherches publiées jusqu'à présent ont eu comme objet seulement des solutions riches en thorium.

Les expériences présentées ci-dessous ont eu comme but la vérification des principales conclusions obtenues auparavant sur des solutions riches, pour l'extraction du thorium des solutions à faible teneur.

LA PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. *Caractéristiques des matériaux utilisés.* Pour l'étude de l'extraction on a utilisé comme solvant le phosphate de tributyle qui a été soumis à un traitement convenable ayant comme but l'éloignement des impuretés qui pourraient avoir une influence sur les résultats de l'extraction.

Dans toutes les expériences, pour diluer le tributylphosphate on a utilisé comme additif le Kerosène (température d'ébulition 170°). La densité du phosphate tributylique purifié a été de 0,97 et la densité du Kérosène 0,74. Le mélange obtenu après l'addition du Kérosène au tributylphosphate a eu des densités variables en fonction de la proportion du Kérosène dans le solvant.

Les solutions de thorium de différentes concentrations ont été obtenues par la dissolution du nitrate de thorium $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ *p.a.* dans les quantités nécessaires d'acide nitrique 2,5 M, et les solutions ayant des concentrations différentes d'acide nitrique ont été obtenues par la dissolution des quantités indiquées de nitrate de thorium dans des solutions d'acide nitrique de concentration convenable, obtenues par une dilution de l'acide nitrique 15 M, $d = 1{,}4$, p. a. avec de l'eau distillée.

---

[3] S. Fareedduddin, S.K. Garg et H.N. Sethna, «Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy», Genève, 1958, p. 1670.

[4] A.E. Wylie et E.S. Pilkington, «Third International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy», Genève, 1964, p. 521.

[5] P. Krumholz et F. Gottdenker, «First International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy», Genève, 1955, p. 133.

[6] — «Extraktion». Sbornik Statei. Gosatomizdat, Moscou, 1962.

[7] R. Bock et E. Bock, *Z. anorg. Chem.*, **146**, 263 (1950).

[8] J. Bachinski, M. Smutz et F.M. Spedding, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 157 (1958).

2. *Purification du phosphate tributylique.* Le phosphate de tributyle contient, soit par fabrication soit à la suite de l'action de la température et des acides, des quantités réduites de phosphates mono- ou dibutyliques et de l'alcool butylique, qui ont aussi la propriété d'extraire certains éléments, leur présence dans le solvant peut influencer les résultats, ou conduire à l'apparition d'une troisième phase dans le système.

La purification a été effectuée en agitant du tributylphosphate pendant douze heures avec une quantité égale d'acide chlorhydrique 6 M à la température de 60°. Ainsi, on a séparé dans une phase à part les mono- et dibutylphosphates et l'alcool butylique qui ont été éloignés à l'aide d'un entonnoir de séparation. Le tributylphosphate a été refroidi jusqu'à la température ambiante et lavé deux fois à l'eau distillée pour éloigner des acides phosphoriques et clorhydriques, puis deux fois avec une solution 5 % Na_2CO_3 pour éloigner des éthers inférieurs et finalement avec de l'eau distillée en excès. Les lavages ont été effectués par agitation dans l'entonnoir de séparation. Le solvant ainsi préparé a été faiblement chauffé pour évaporer l'eau et l'alcool butylique.

3. *Les expériences et les résultats obtenus.* L'extraction du nitrate de thorium a été étudiée en mettant en contact la solution et le solvant dans un entonnoir de séparation V = 250 ml. Dans tous les cas le volume de la phase organique a été égal au volume de la phase aqueuse. La durée d'agitation a été 10 mn et la durée d'apaisement, 5 mn., la dernière étant suffisante pour assurer une séparation nette des phases. En aucun cas on n'a observé l'apparition d'une troisième phase.

On a déterminé par gravimétrie chaque fois après l'extraction, la teneur remanente du thorium dans la solution aqueuse, pendant que le thorium dans la phase organique a été déterminé par différence.

La température des solutions utilisées a été 22±0,5°.

Dans ces conditions on a déterminé le coefficient de distribution du thorium entre les deux phases, exprimé par le rapport existant entre ses concentrations dans la phase organique et la phase inorganique, et la capacité d'extraction du solvant pour le thorium, en des conditions différentes, ce qui a permis de calculer la capacité d'extraction maxima du phosphate de tributyle pour cet élément.

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 1—3.

Tableau 1

L'influence de la concentration initiale du thorium sur l'extraction par le solvant

Concentration, ThO_2 g/l			Coefficient de distribution	Concentration $gThO_2/1TBP$
Phase aqueuse		phase organique		
initiale	finale			
0,12	0,086	0,032	0,37	1,88
0,236	0,145	0,093	0,64	5,5
0,35	0,196	0,157	0,81	9,25
0,48	0,241	0,232	0,96	13,3
0,61	0,288	0,320	1,12	18,8
0,80	0,328	0,475	1,45	28,1
1,02	0,375	0,637	1,7	37,5

Conditions expérimentales : concentration de l'acide nitrique 2,5 M, 20% TBP dans le solvant.

Tableau 2

L'influence de la concentration du tributylphosphate sur l'extraction du thorium des solutions nitriques

Concentration du TBP, %	Concentration d'équilibre du ThO_2 g/l		Coefficient de distribution D
	phase aqueuse	solvant	
20	0,183	0,162	0,88
40	0,111	0,242	2,18
60	0,077	0,276	3,56
80	0,066	0,284	4,32
100	0,054	0,3	5,55

Conditions expérimentales : concentration de l'acide nitrique 2,5M, 0,35 g/l ThO_2 dans la solution initiale.

Tableau 3

L'influence de la concentration de l'acide nitrique sur l'extraction du thorium par le phosphate tributylique

Concentration HNO_3 M	Concentration d'équilibre du ThO_2 g/l		Coefficient de distribution D
	phase aqeuse	solvant	
2,5	0,176	0,293	1,66
5,0	0,156	0,315	2,02
7,5	0,141	0,33	2,34
10,0	0,129	0,342	2,65
12,5	0,140	0,338	2,44
15,0	0,146	0,333	2,27

Conditions expérimentales : 0,48 g/l ThO_2 dans la solution initiale et 20% TBP dans le solvant.

DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Les expériences effectuées montrent que les solvants neutres phosphoorganiques du type trialquilphosphate peuvent extraire le thorium des solutions nitriques même dans les cas des solutions avec une teneur initiale de thorium très réduite.

Les coefficients de distribution du thorium entre la phase organique et la phase aqueuse s'accroissent en même temps avec l'augmentation de la concentration de l'ion extrait. Ce phénomène a été remarqué par d'autres auteurs ; par exemple, dans le cas de l'extraction des $HInBr_4$ et $HInI_4$ par l'éther éthylique des liqueurs de HBr et respectivement de HI[9] et de l'extraction de $FeCl_3$ par l'éther isopropylique des solutions chlorhydriques. D'une manière analogue s'accroît la capacité d'extraction du TBP simultanément avec l'accroissement de la concentration du thorium dans la solution initiale. C'est-à-dire que le tributylphosphate est utilisé plus économiquement dans les cas des solutions plus concentrées en thorium. Cet accroissement de la capacité d'extraction sera limité par la capacité théorique maxima quand tout le TBP sera solvaté et l'accroissement de la concentration initiale du thorium n'aura plus aucune influence sur la quantité du métal extrait.

---

[9] L.M. Melnick et M. Freiser, *Analyt. Chem.*, **27**, 462 (1955).

Le Kérosène utilisé, pour réduire la viscosité du TBP en diluant le solvant, produit une diminution des coefficients de distribution du thorium, le Kérosène étant inerte pour l'extraction. Le phénomène a été observé auparavant,[10] la dépendance entre le coefficient de distribution D et la concentration du TBP étant établie par la relation

$$D = 2 \lg TBP + \text{constante}$$

où la constante dépend de la nature du diluant.

Il faut ajouter que l'excès du *TBP* rend plus probable la rencontre avec les ions de thorium. On peut supposer pourtant que dans les cas des concentrations plus grandes du TBP et pour des durées d'agitation plus courtes l'extraction découle plus lentement à cause d'une cinétique moins favorable provoquée par la viscosité accrue du solvant. L'accroissement de la concentration du TBP dans la phase organique conduit aussi à un accroissement de sa concentration dans la phase aqueuse, comme suite à la solubilité qui s'accroît en même temps que sa concentration dans la phase organique.[11] Ce fait a aussi une influence négative sur l'extraction du thorium.

Comme on peut voir dans le tableau 3 le coefficient de distribution du thorium augmente avec l'accroissement de la concentration de l'acide nitrique dans la solution initiale. Le phénomène peut s'expliquer en tenant compte que le thorium est extrait par le TBP sous la forme d'une combinaison non dissociée et la présence d'un électrolyte fort comme l'acide nitrique favorise la salifiation et le passage du nitrate de thorium dans la phase organique. Un phénomène analogue a été observé pour l'extraction de l'uranium des solutions 0,04 M $UO_2(CO_3)_2$ en présence de l'acide nitrique.[12]

L'apparition d'une maxima du coefficient de distribution correspondant à la concentration de l'acide nitrique 10M dans la solution initiale, confirme l'hypothèse que l'acide nitrique concentré élimine partiellement le thorium de la phase organique.

On peut ainsi supposer que jusqu'à la concentration de l'acide nitrique de 10M dans la solution initiale l'extraction du thorium découle préférentiellement conformément à l'équation

$$\mathrm{Th_{aq}}^{4+} + 4\mathrm{NO}^-_{3\mathrm{aq}} + 4\mathrm{TBP} \longrightarrow \mathrm{Th(NO_3)_4.4TBP_{org}},$$

---

[10] V.V. Fomin, P.L. Lagorets, A.F. Morgunov et I.I. Tertishnik, *Zhur. neorg. Khim.*, 4, 2276 (1958).

[11] H. Mac-Kay, K. Alesck, S. Grimley, T. Heavy et J. Kennedy, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 39 (1956).

[12] H. Mac-Kay et J. Jenkins, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 107 (1954).

pendant que pour les concentrations de l'acide nitrique plus grandes que 10M, cette réaction découle partiellement vers la gauche à cause de la réaction d'extraction de l'acide nitrique

$$H_{aq}^{+} + NO_{3aq}^{-} + TBP_{org} \longrightarrow HNO_3 . TBP_{org} .$$

C'est évident que si dans les cas des concentrations fortes, l'acide nitrique dépresse l'extraction du thorium, la position de la maxima du coefficient de distribution sera influencée par le rapport entre les deux phases (organique — aqueuse). La phase organique participant dans une proportion variable pourra réduire la concentration de l'acide nitrique dans le système et fera «glisser» les maxima vers les concentrations plus fortes de l'acide nitrique dans la solution initiale.

CONCLUSIONS

1. On a étudié l'extraction du nitrate de thorium des liqueurs d'acide nitrique en démontrant que le coefficient de distribution augmente avec l'accroissement de la concentration du thorium dans la solution initiale et avec la proportion du phosphate de tributyle dans le solvant.
2. L'accroissement de la concentration d'acide nitrique dans la solution initiale jusqu'à 10M conduit à un accroissement du coefficient de distribution, pendant que pour les concentrations plus élevées de l'acide, l'extraction du thorium s'abaisse.
3. Les résultats obtenus permettent de supposer la possibilité de l'extraction du thorium des solutions diluées par les solvants organophosphoriques neutres.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 739–743 (1966)

PARTIALSYNTHESEN VON DEHYDRO-CAROTINEN. IV

DEHYDRO-CAROTINE AUS KRYPTOXANTHIN UND KRYPTOXANTHIN-PALMITAT

C. BODEA, V. TĂMAŞ und G. NEAMŢU

von der Landwirtschaftlichen Hochschule, Cluj — Lehrstuhl für Chemie und Biochemie

Eingegangen am 23. November 1965

Kryptoxanthin wurde durch Behandeln mit N,N′-Dichlorharnstoff in Retrobisdehydrocarotin (V) übergeführt. Die Einwirkung desselben Reagens auf Kryptoxanthin-palmitat führt nach Verseifung zum 3′,4′-Dehydrokryptoxanthin (III). In Gegenwart von Äthanol erhält man nach Verseifung 4′-Ketokryptoxanthin (IV). Die Farbstoffe III und IX sind neue sauerstoffhaltige Carotinoide.

Nachdem wir in vorangegangenen Arbeiten sauerstofffreie und sauerstoffhaltige Dehydro-carotine mit normalem und retropolyenem System durch Einwirkung von N,N′-Dichlorharnstoff auf β-Carotin,[1] Zeaxanthin,[2] Physalien,[2] Lycopin[3] und δ-Carotin[3] erhalten hatten, versuchten wir nunmehr durch Behandeln von Kryptoxanthin und dessen Palmitat mit diesem Reagens zu neuen sauerstoffhaltigen Dehydro-carotinen zu gelangen. Retrodehydrokryptoxanthin wurde von uns bereits früher aus Kryptoxanthin mittels Bleitetraacetat erhalten.[4]

Beim Einwirken von N,N′-Dichlorharnstoff auf Kryptoxanthin (I) im molaren Verhältniss 1/2 zu 1 in äthanolfreiem Chloroform, entsteht als Endprodukt Retrobisdehydro-carotin (V). Dieses Kohlenwasserstoffcarotinoid mit retro polyenem System stellt gleichzeitig das Hauptreaktionsprodukt dar, welches mit 20 proz. Ausbeute erhalten wird. Um die Bildung von V zu erklären muß angenommen werden, daß die Reaktion eine Reihe von nicht isolierbaren Zwischenstufen durchläuft, die im nachfolgenden Schema verzeichnet sind.

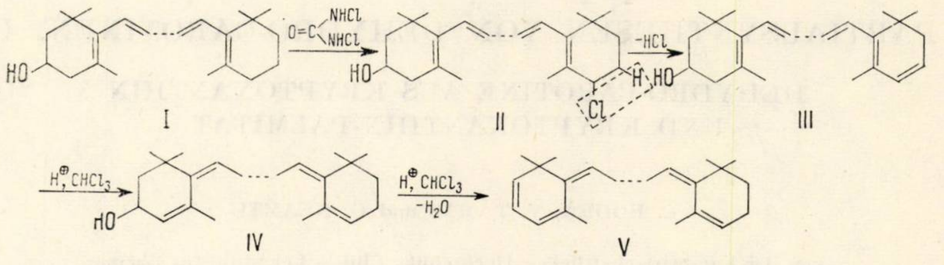
---

[1] C. Bodea, V. Tămaş und G. Neamţu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 359 (1964).

[2] C. Bodea, V. Tămaş und G. Neamţu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 839 (1964).

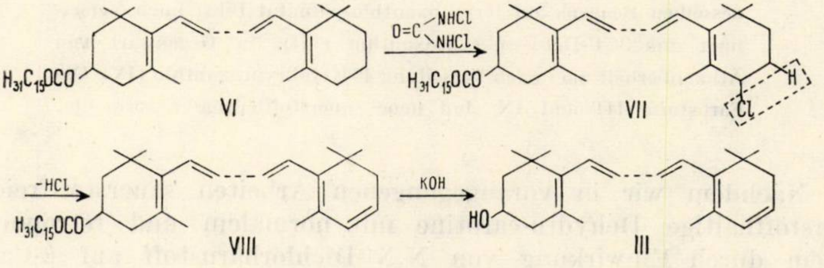
[3] C. Bodea, V. Tămaş und G. Neamţu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 893 (1965).

[4] C. Bodea und V. Tămaş, *Liebigs Ann. Chem.*, **671**, 51 (1964).



Die Bildung von II, III, IV und V erfolgt nach den in vorangegangenen Arbeiten[2,3] angegebenen Mechanismen.

Interessant ist das Verhalten des Kryptoxanthinpalmitats gegenüber N,N'-Dichlorharnstoff unter den gleichen Versuchsbedingungen. In diesem Falle findet nach der HCl-Abspaltung aus dem Chlorderivat (VII) keine prototrope Umwandlung statt, sondern es bildet sich 3',4'-Dehydro-kryptoxanthin-palmitat (VIII). Durch Verseifung dieses Esters erhält man freies 3',4'-Dehydro-kryptoxanthin (III), wie dies aus folgender Reaktionsfolge ersichtlich ist.

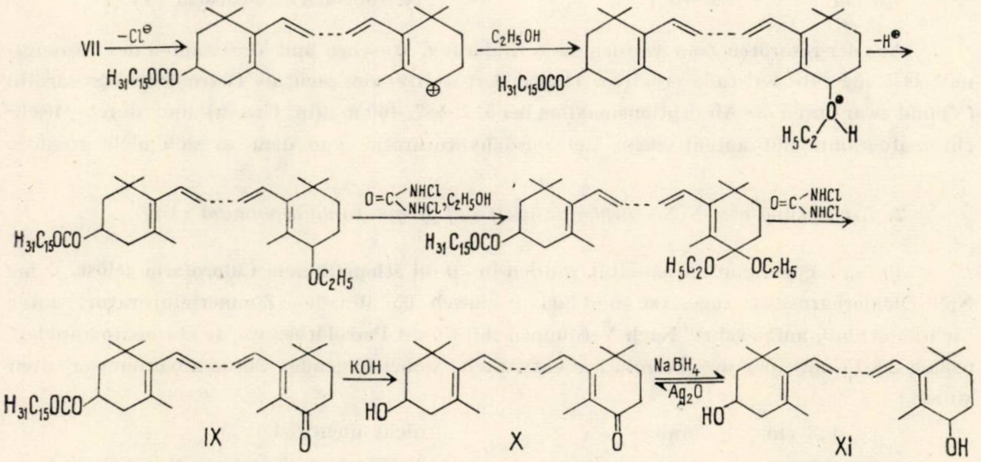


Wie aus dem ersten Schema ersichtlich stellt III ein hypothetisches Zwischenprodukt der Umwandlung von Kryptoxanthin (I) in Retrobisdehydro-carotin (V) dar. Nach dem zweiten Schema erhält man III mit einer 4—5 proz. Ausbeute.

Ein Übergang des Esters VIII aus der normalen Form in die retro Form, wie wir sie in IV finden, wird wohl durch den induktiven Effekt der Estergruppe verhindert. Daß man nach Verseifung von VIII das Hydroxycarotinoid III und nicht IV erhält, geht aus folgenden Eigenschaften hervor: das Absorptionsspektrum im sichtbaren Wellenlängengebiet weist keine Feinstruktur auf und hat ein λ_{max} bei 460 mμ; das IR-Spektrum zeigt durch die Bande bei 1046 cm^{-1} das Vorhandensein einer nichtallylischen Hydroxylgruppe an und weist kein für die Retrostruktur charakteristisches Dublett sondern eine einzige Bande bei 970 cm^{-1} auf.

Läßt man N,N'-Dichlorharnstoff auf Kryptoxanthin-palmitat in äthanolhaltigem Chloroform einwirken, so tritt eine Ketogruppe in Stellung 4' ein unter Bildung von 4'-Keto-kryptoxanthin-palmitat (IX), welches nach Verseifung das Keto-hydroxy-carotinoid X in Freiheit setzt. Man erhält dieses Carotinoid in einer Ausbeute von 3–4 %.

Der Mechanismus dieser Reaktion kann in Analogie zu dem bei der Einwirkung von Bromsuccinimid auf β-Carotin[5,6] angenommenen Reaktionsmechanismus, wie folgt wiedergegeben werden. Wie ersichtlich wird die Reaktion durch einen nukleophylen Angriff des Äthanols auf das 4′-Kohlenstoffkation eingeleitet.



Farbstoff X, der auf einem Ring eine nicht allylische Hydroxylgruppe und auf dem anderen eine allylische Ketogruppe aufweist, stellt ein Keto-hydroxycarotinoid von neuem Typus dar, dessen Struktur sich aus dem chemischen Verhalten und aus den Absorptionsspektren ergab. Durch Reduktion der Ketogruppe mittels $NaBH_4$ erhält man die 3,4′-Dihydroxyverbindung XI, welche durch Oxydation mit Ag_2O[2,7] in X rückverwandelt wird. Die Verbindung XI ist identisch mit der Dihydroxyverbindung welche von uns aus Kryptoxanthin durch Behandlung mit Bleitetraacetat erhalten worden war.[4] Die Absorptionskurve im sichtbaren Wellenlängegebiet ist mit der des Echineons identisch; im IR-Spektrum findet sich eine Bande bei 1044 cm^{-1} welche der nichtallylischen C–O Valenzschwingung entspricht und eine Bande bei 1668 cm^{-1}, charakteristisch für die mit dem polyenen System konjugierten C=O Gruppe.[8]

EXPERIMENTELLER TEIL

1. *Einwirkung von N,N′-Dichlorharnstoff auf Kryptoxanthin (I).*

26 mg Kryptoxanthin wurden in 10 ml äthanolfreiem Chloroform gelöst, 3 mg N,N′-Dichlorharnstoff zugesetzt und 75 Min. lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die dunkle

---

[5] L. Zechmeister und F.J. Petracek, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2567 (1955).

[6] R. Entschel und P. Kerrer, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 402 (1958).

[7] C. Bodea und V. Tămaș, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **1**, 147 (1961).

[8] C. Bodea, E. Nicoară, V. Tămaș und H. Mantsch, *Liebigs Ann. Chem.*, **666**, 189 (1963).

Lösung wurde mit 50 ml Petroläther verdünnt und an einem Gemisch MgO-feiner Sand (1 :1 in Gewicht) chromatographiert (Säule 4 × 20 cm). Nach der Entwicklung mit 5 % Benzol enthaltendem Petroläther wies das Chromatogramm folgende Zonen auf (von oben nach unten)

0,3 cm	orangerot	Abbauprodukte
0,5 cm	orange	Kryptoxanthin (I)
1 cm	Interzone	
4,5 cm	rosarot	Retrobisdehydro-carotin (V)

Aus der rosaroten Zone wurden nach Eluierung, Waschen und Verdampfen des Lösungsmittels 5 mg rote Kristalle erhalten. Dieser Farbstoff erwies sich als Retrobisdehydrocarotin (V) und zwar durch die Absorptionsmaxima bei 517, 487, 460 mμ (in Hexan) und durch Mischchromatogramm mit autentischem Retrobisdehydrocarotin von dem es sich nicht trennte.

2. *Einwirkung von N,N′-Dichlorharnstoff auf Kryptoxanthin-palmitat* (*VI*)

40 mg Kryptoxanthin-palmitat wurden in 10 ml äthanolfreiem Chloroform gelöst, 6 mg N,N′-Dichlorharnstoff zugesetzt und das Gemisch 65 Min. bei Zimmertemperatur, unter Lichtausschluß, aufbewahrt. Nach Verdünnen mit 70 ml Petroläther wurde chromatographiert (Säule 3 × 15 cm) und mit Petroläther entwickelt, wobei folgendes Chromatogramm erhalten wurde :

	0,3 cm	orange	nicht identifiziert
A	3,5 cm	orange	3′,4′-Dehydrokryptoxanthin-palmitat (VIII)
	0,5 cm	Interzone	
	4 cm	orange	Kryptoxanthin-palmitat (VI)
	1,4 cm	orangegelb	nicht identifiziert

Aus Zone A wurden nach Eluierung mit 5 % Äthanol enthaltendem Petroläther, Waschen, Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels, 3—4 mg rotes Pulver erhalten. Das Absorptionsmaximum 460 mμ und die nur epiphasische Verteilung in Hexan—95 proz. Methanol zeigen, daß eine Dehydrogenierung am nichthydroxylhaltigen β-Iononring stattgefunden hat, unter Bildung von (VIII).

Verseifung des 3′,4′-Dehydrokryptoxanthin-palmitats (*VIII*)

Farbstoff VIII wurde in 20 ml eines Gemisches Benzol — Petroläther 1 : 1 gelöst, 5 ml einer 8 proz. äthanolischen KOH Lösung zugesetzt und 15 Min. auf 50° erwärmt. Nach Waschen bis zur neutralen Reaktion und Trocknen, wurde der Farbstoff durch Chromatographierung gereinigt. Nach Eluierung mit einem Gemisch aus Benzol — Äthyläther — Äthanol (10 :20 :1) und Auswaschen des Äthanols, hinterblieben nach Verdampfen des Lösungsmittels etwa 2 mg orangerotes Pulver vom Schmp. 157—160°.

Das Absorptionsmaximum λ_{max} 460 mμ, das 45 proz. hypophasische Verhalten in Hexan — 95 proz. Methanol und das IR Spektrum, welches eine der nichtallylischen Hydroxylgruppe entsprechende Bande bei 1046 cm^{-1} und eine einzige Bande in der Gegend von 970 cm^{-1} aufwies, zeigten, daß der Farbstoff 3′,4′-Dehydro-kryptoxanthin ist.

3. *Einwirkung von N,N'-Dichlorharnstoff auf Kryptoxanthin-palmitat in Gegenwart von Äthanol*

Zu einer Lösung von 50 mg Kryptoxanthin-palmitat in 15 ml Chloroform wurden 10 mg N,N'-Dichlorharnstoff und 4 Tropfen absoluter Äthanol zugesetzt. Nach 1—2 Min. tritt Farbvertiefung der Lösung ein. Nach weiteren 15—18 Min. wurde mit 120 ml Petroläther verdünnt, mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und chromatographiert. Das Chromatogramm (Säule 3×15 cm) ergab nach der Entwicklung mit 3% Benzol enthaltendem Petroläther folgendes Bild :

	1 cm	karmin	nicht identifiziert
A	2 cm	violett-rot	4'-Keto-kryptoxanthin-palmitat (IX)
	1 cm	orangerosa	nicht identifiziert
B	2 cm	orange	Kryptoxanthin-palmitat (VII)

Der Farbstoff aus Zone A wurde mit einem Gemisch aus Benzol — Äthyläther — Äthanol (10 : 20 : 1) eluiert, wie oben verseift, ausgewaschen und hierauf noch zweimal rechromatographiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleiben etwa 2 mg rotes Pulver. Durch das λ_{max} 458 mμ (in Hexan), das zu 55% hypophasische Verhalten in Hexan — 95 proz. Methanol und das IR Spektrum erwies sich der Farbstoff als 4-Keto-kryptoxanthin (X).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 745–749 (1966)

NITROGEN MUSTARDS OF URETHANE TYPE

NAUSICAA SUCIU

Centre of Radiobiology and Molecular Biology, Bucharest

Received November 6, 1965

The syntheses of several nitrogen mustards of urethane type, derivatives of amino-alcohols, pyridinic alcohols, phenols and of DL tyrosine are presented.

The well-known cytostatic properties of urethanes could be enhanced by replacing the $-NH_2$ group by the $-N(CH_2CH_2Cl)_2$, characteristic to the nitrogen mustards. Starting from this hypothesis various authors have prepared urethanes of type I, where R is an alkyl[1] hydroxy-amino[2] or hexose residue.[3]

$$(ClCH_2CH_2)_2N-COOR \qquad \text{I}$$

Urethanes of this type are less toxic than the plain ones due to the diminished basicity of the nitrogen atom. Their cytostatic activity is attributed to the fact that they are hydrolysed in the tissues, setting free, after hydrolysis, the nitrogen mustard, and becoming thus active only after hydrolysis and decarboxylation.

$$(ClCH_2CH_2)_2N-COOR+H_2O \xrightarrow{-ROH} (ClCH_2CH_2)_2N-COOH \rightarrow CO_2+$$
$$+(ClCH_2CH_2)_2NH.$$

In the present work there were prepared some urethanes containing nitrogen mustard, of the type prepared by Jones and Wilson[1] and by Bergel and Wade[2] and corresponding to the general formula I.

To this purpose N,N-bis(2-chloroethylcarbamyl chloride) II was prepared by condensing phosgen with di-(2-chloroethyl)amine.[4,5]

Starting from this acid chloride a series of condensations were performed, with aminoalcohols (diethyl- and dimethylamino ethanol) with pyridinic alcohols (α- and γ-hydroxymethylpyridine) with phenols

---

[1] E. Jones and W. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 526.

[2] F. Bergel and R. Wade, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 941.

[3] Th. F. Nogrady, *J. Org. Chem.*, **26**, 4177 (1961).

[4] A. F. Childs, L. J. Goldsworthy, G. F. Harding, F. E. King, A. W. Nineham, W. L. Norris, S.G.P. Plant, B. Selton and A.L.L. Tomsett, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 2174.

[5] H. Brintzinger, K. Pfannstiel and H. Koddebusch, *Chem. Ber.*, **82**, 389 (1949).

(phenol, methyl salicylate) and with hydroxy amino acids (DL tyrosine) obtaining the substituted urethanes III–IX.

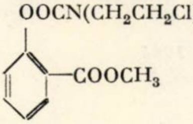
$$\underset{\text{II}}{(ClCH_2CH_2)_2NCOCl} + HOR \rightarrow \text{I}$$

III. $(ClCH_2CH_2)_2NCOOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$

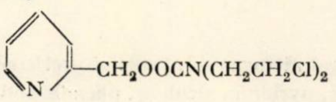
IV. $(ClCH_2CH_2)_2NCOOCH_2CH_2N(CH_3)_2$

V. $C_6H_5OOCN(CH_2CH_2Cl)_2$

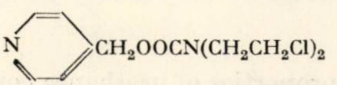
VI.



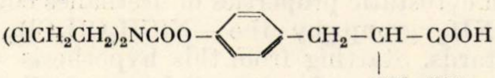
VII.



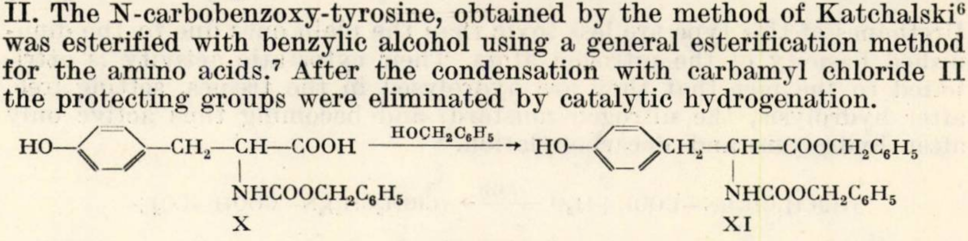
VIII.



IX.



In this synthesis of the tyrosine derivative, the –COOH and NH_2 groups had to be protected before the condensation with the acid chloride II. The N-carbobenzoxy-tyrosine, obtained by the method of Katchalski[6] was esterified with benzylic alcohol using a general esterification method for the amino acids.[7] After the condensation with carbamyl chloride II the protecting groups were eliminated by catalytic hydrogenation.



EXPERIMENTAL

Preparation of the diethylaminoethyl ester of N,N-(di-2-chloroethyl)-carbamic acid III, the dimethylaminoethyl ester of N,N-(di-2-chloroethyl)-carbamic acid IV, the N,N-(di-2-chloroethyl) phenyl carbamate V, and of the methyl ester of N,N(di-2-chloroethyl) carbamyl salicylic acid VI. The hydroxy compound, dissolved in a small amount of solvent (S_1) is added dropwise, under stirring, to a slurry of Na in the same solvent (S_2). The mixture is kept under reflux till the sodium has reacted (about 2 hours). The sodium salt of the respective hydroxy compound separates. Following the carbamyl, chloride II in solvent (S_3) is added dropwise under cooling and vigorous stirring. The mixture is kept under reflux some more hours (4—6) and the NaCl precipitate is filtered off. The filtrate is washed with water, dried on SO_4Mg and the product isolated (table 1).

---

[6] E. Katchalski and M. Sela, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5248 (1953).

[7] Ben Ishai and A. Berger, *J. Org. Chem.*, **17**, 1564 (1952).

The obtaining of the N-N-(di-2-chloroethyl) carbamate of the α and γ-pyridine methanol VII, VIII. The pyridine methanol is added dropwise to a solution of sodium alcoholate. The mixture is concentrated *in vacuo*. To the residue, thus obtained, and suspended in absolute benzene, the carbamyl chloride II was added dropwise under cooling. The mixture is then kept under reflux for 4—5 hours and the product isolated in a similar manner to that used above (table 2).

O-[*N,N-(di-2-chloroethyl)-carbamyl*]*-DL-tyrosine-hydrochloride IX.* The benzylic ester of N(carbobenzoxy)-DL-tyrosine XI. 15.75 g (0.05 M) of N-(carbobenzoxy)-DL-tyrosine X, obtained by the method of Katchalski *et al.*[6] is esterified with 8 g (0.074 M) benzylic alcohol in the presence of *p*-toluene sulphonic acid (0.75 g) by refluxing the mixture for 3—4 hours during which time the water was azeotropically distilled off by the use of 80 ml benzene according to the method of Ben Ishai *et al.*[7] The benzenic phase was subsequently washed with a 5% $KHCO_3$ solution, and dried on anhydrous sodium sulphate. By distilling off *in vacuo*, the whole amount of benzene present, a crystalline residue was obtained which was recrystallized from benzene or diluted alcohol. 15 g colourless crystals m.p. 152° were obtained, yield 75%.

Found : C, 70.73 ; H 5.59 ; N 3.63%.

Calcd. : C, 71.10 ; H 5.72 ; N 3.46% ; $C_{24}H_{23}NO_5$

O-[*N,N-(di-2-chloroethyl)-carbamyl*] *derivative of the benzylic ester of N-(carbobenzoxy)-DL-tyrosine XII.* The sodium salt obtained from 10.1 g (0.025 M) IX and 0.6 g (0.026 M) metallic Na in 25 ml methanol, was dried and suspended by stirring in 100 ml anhydrous toluene. The acid chloride II 4.4 g (0.022 M) dissolved in 15 ml of anhydrous toluene was added dropwise. The reaction mixture was kept subsequently for 5—6 hours under reflux, the sodium chloride filtered off, the filtrate washed with water and dried on anhydrous sodium sulphate.

After vaporizing *in vacuo* the solvent, 13 g of a slightly yellow oil were obtained and as it had no tendency to crystallize it was hydrogenated as it was.

O-[*N,N-(di-2-chloroethyl)-carbamyl*]*-DL-tyrosine IX.* The product XII obtained above was dissolved in 200 ml methanol and hydrogenated in the presence of 1 g Pd/CO_3Ca 5% according to the method of Bergel and Wade.[2] When the hydrogen absorption was ended the catalyst was filtered and the methanol distilled off *in vacuo* to dryness.

In this manner, 8.4 g of an oily product were obtained, which after trituration with either benzene or ethanol and anhydrous ether gave 4 g of a slightly yellowish powder, m.p. 185° dec. yield 36% based on XII.

O-[*N,N-(di-2-chloroethyl)-carbamyl*]*-DL-tyrosine hydrochloride II.* The substance obtained above was solved in 2.5 N ethanolic hydrogen chloride, treated with active carbon and precipitated by the aid of anhydrous ether. 3.5—3.8 g colourless crystals soluble in water, slightly soluble in alcohol, not soluble in anhydrous ether were obtained.

m.p. 217°—218°, from ethanol.

Found : C, 43.64 ; H, 5.33 ; N, 7.27%.

Calcd. : C, 43.59 ; H, 4.97 ; N, 7.38% ; $C_{14}H_{19}Cl_3N_2O_4$.

Acknowledgement

The author wishes to express her thanks to Mrs. Prof. Dr. E. Cioránescu-Nenitescu for valuable discussions.

Tab

Preparation and

Hydroxy derivative	S_1 (ml)	Na	S_2 (ml)	Carbamyl chloride II	S_3 (ml)
Diethyl-amino ethanol 4.9 g (42 mM)	20	1 g (43 mM)	50	7.5 g (36 mM)	20
Dimethyl-amino-ethanol 3.9 g (44 mM)	15	1.1 g (45 mM)	40	8 g (40 mM)	15
Phenol 5 g (53 mM)	20	1.2 g (52 mM)	50	10 g (50 mM)	20
Methyl Salicylate 8.3 g (55 mM)	30		60	10 g (50 mM)	30

[a] S_1, S_2 and S_3 represent toluene

Tab

Preparation and

Substance	Na	C_2H_5OH abs.	Benzene	Carbamyl chloride II
α pyridine methanol[8,9] 2.5 g (23 mM)	0.5 g (218 mM)	30 ml	50 ml	4.6 g (0.0226 M)
γ pyridine methanol[10] 2.5 g (23 mM)	0.5 g (218 mM)	30 ml	50 ml	4.6 g (0.0226 M)

---

[8] V. Bockelheid and W.J. Linn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1286 (1954).

[9] D.H. Bullit and J.T. Maynard, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1370 (1954).

[10] H.S. Mosher and J.E. Tessieri, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4925 (1951).

le 1

properties of III—VI[a]

Product obtained	Physical properties	Yield	Anal. and formula
III 6.1 g	B.p. 135°/2 mm Hg colourless oil	60%	Found: C, 43.85; H, 7.65; N, 9.64% Calcd.: C, 43.75; H, 7.98; N, 9.24% $C_{11}H_{22}Cl_2N_2O_2 . H_2O$
IV 4 g	B.p. 135°/5 mm Hg colourless oil	45%	Found: C, 42.35; H, 7.26; N, 27.65% Calcd.: C, 42.03; H, 7.05; N, 27.58% $C_9H_{18}Cl_2N_2O_2$
V 7.8 g	B.p. 165–170°/2 mm Hg colourless oil	60%	Found: C, 49.23; H, 4.93; Cl, 27.30% Calcd.: C, 50.41; H, 4.94; Cl, 27.05% $C_{11}H_{13}Cl_2NO_2$
VI 12 g	M.p. 83° from EtOH	69%	Found: C, 49.01; H, 4.60; N, 4.25% Calcd.: C, 48.77; H, 4.72; N, 4.37% $C_{13}H_{15}Cl_2NO_4$

le 2

properties of VII and VIII

Obtained	Yield	Physical properties	Anal. and formula
VII oil 5.5 g	86% crude	Picrate m.p. 95–96° from EtOH	Found: C, 40.00; H, 3.84; N, 13.72%. Calcd.: C, 40.33; H, 3.39; N, 13.83%; $C_{17}H_{17}N_5Cl_2O_9$
VIII oil 4.5 g (after chromatography)	70% crude	Hydrochloride m.p. 162° from EtOH	Found: C, 41.95; H, 5.26; N, 8.80%. Calcd.: C, 42.13; H, 4.82; N, 8.93%; $C_{11}H_{14}Cl_2N_2O_2 . HCl$

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 751–753 (1966)

BIS-(*o*-HYDROXY-ACETOPHENONATO)-BERYLLIUM

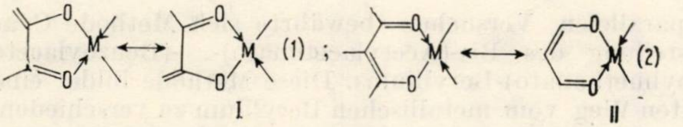
A. BARABÁS

Institut für Atomphysik, Bukarest

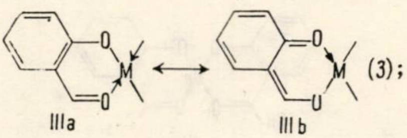
Eingegangen am 29. Oktober 1965

Die Berylliumchelatverbindung des *o*-Hydroxyacetophenons wurde auf drei verschiedene Wege synthetisiert. Die dieser Verbindung zugeschriebene Formel $(C_8H_7O_2)_2Be$ (IV), wurde durch Elementaranalyse, Molekulargewichtbestimmung und IR-Spektrum bestätigt.

Neben vielen anderen Metallen, bildet das Beryllium sehr stabile Chelatverbindungen mit einer Reihe ambidenter Liganden, die 1,2- oder 1,3-Keto-enol-Strukturen besitzen.[1] Einen wesentlichen Beitrag zur Stabilität dieser Chelate bringt die enolische Resonanz nach den Gleichungen (1) oder (2):



Die *o*-Hydroxyphenone enthalten auch ein Skelett vom Typus II. Die enolische Resonanz ist aber in ihren Chelaten wegen der energetischen Unäquivalenz der Strukturen IIIa und IIIb erschwert (IIIb hat eine *o*-Chinoidstruktur).[2]



Die Metall-Chelatverbindungen der *o*-Hydroxyphenone wurden viel weniger untersucht, als die der β-Diketone mit acyclischer C=C-Bin dung. Einige Chelatverbindungen des *o*-Hydroxyacetophenons sind schon bekannt.[3]

---

[1] A. Barabas, I.F.A./CO/30, Bukarest, (1965); *Studii şi Cercetări de chimie*, **14**, 87 (1966).

[2] A.T. Balaban, C.N. Renţea und M. Băcescu-Roman, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 865 (1965).

In vorliegender Notiz wird die Herstellung und einige Eigenschaften der Beryllium-Chelatverbindung des *o*-Hydroxyacetophenons beschrieben. Diese Verbindung wurde auf drei verschiedene Weisen dargestellt; die ersten zwei davon fanden in der Herstellung von Beryllium-Chelatverbindungen breite Anwendung,[1] die dritte besteht in der Anpassung einer erst vor kurzem ausgearbeiteten Technik.[4]

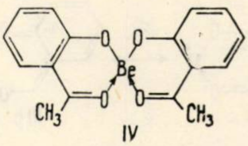
In der Methode A puffert man eine Lösung von 0,9 g (5 mMol) $BeSO_4 . 4\ H_2O$ in 10 ml destilliertem Wasser mit 2 g Natriumacetat, um ein pH-Wert von etwa 5 zu erzielen. Man fügt eine Lösung von 1,5 ml (1,5 g, 10mMol) *o*-Hydroxyacetophenon in 8 ml Äthanol hinzu. Die so erhaltene homogene Lösung wurde mit Benzol extrahiert. Aus der zurückgebliebenen wäßrigen Phase kann man mit Acetylaceton (AcacH) 0,6 g (3 mMol) $BeAcac_2$ zurückgewinnen. Die benzolische Schicht wurde über Natriumsulfat getrocknet; das Benzol und das unreagierte *o*-Hydroxyphenon wurden fraktioniert. Ein gelbes Öl bleibt zurück, das bald kristallisiert. Ausb: 0,1 g.

In der Methode B schmilzt man eine Mischung von 0,6 g (3 mMol) $BeAcac_2$ und 2 ml (2 g, 15 mMol) *o*-HOC_6H_4Ac. Durch Erhitzen destilliert man aus der Mischung zuerst etwa 0,5 ml AcacH (130°/760 mm), dann etwa 1 ml *o*-HOC_6H_4Ac (130°/40mm). Der Rückstand kristallisiert nach Stehenlassen. Das unreagierte $BeAcac_2$ kann durch Sublimation bei 80°/0,2 mm entfernt werden. Die Ausbeute des Reaktionsproduktes beträgt 0,4 g.

Für die Methode C wurde zuerst eine Lösung von wasserfreiem Berylliumchlorid in Äthylacetat hergestellt.[4] Man kocht 25 ml dieser Lösung (mit einem Gehalt an Berylliumchlorid von ungefähr 10 mMol) unter Rückfluß mit 3 ml (etwa 20mMol) *o*-HOC_6H_4Ac, bis zum Ende der HCl-Entwicklung. Nach Destillation des Lösungsmittels wird der erstarrte Rückstand durch Umkristallisierung und Sublimation gereinigt. Ausbeute der reinen Substanz: 2 g.

In parallelen Versuchen bewährte sich Methode C ausgezeichnet zur Herstellung des Bis-(Acetylacetonato)-, -(Benzoylacetonato)- und -(Dibenzoylmethanato)-Berylliums. Diese Methode bildet einen einfachen und direkten Weg vom metallischen Beryllium zu verschiedenen Chelaten, und eignet sich besonders für Liganden, die in wäßrigem Medium unlöslich sind.

Das Bis-(*o*-Hydroxyacetophenonato)-Beryllium (IV) wurde zur Analyse durch alternative Umkristallisierungen aus Benzol-Ligroin und Sublimationen in Hochvakuum (150°/0,01 mm) gereinigt. Die analysenreine Substanz (C% *ber.*: 68,81, *gef.*: 69,35; H% *ber.*: 5,05, *gef.*: 5,26) bildet



IV

quadratische blaßgelbe Kristalle, Schmp. 172° (korr.). Das, nach der mikro-Rast-Technik in Hexachloräthan bestimmte Molekulargewicht ergab 286 (*ber.*: 279).

---

[3] A. Agren, *Svensk. Kem. Tidskr.*, **68**, 189 (1956); *Chem. Abstr.*, **50**, 14431 (1956); M. Mashima, *Nippon Kagaku Zashi*, **78**, 1413 (1957); *Chem. Abstr.*, **52**, 13512 (1958); D.D. Perrin, *Nature*, **182**, 741 (1958).

[4] C.C. Addison und A. Walker, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 1220.

Das UV-Spektrum der Substanz in Dichlormethan-Lösung zeigt Absorptionsmaxima bei 269 und 381 mμ. Der freie Ligand hat drei Maxima bei 252, 278 und 328 mμ.

Das IR-Spektrum der Substanz (in KBr-Preßling) zeigt die der Be-O-Bindung in Chelaten zugeschriebene[5] Absorptionsbande bei 495 (w) und 830 (s) cm^{-1}. Ferner ist die Abwesenheit der OH-Bande und die Verschiebung der C=O-Bande zu 1617 cm^{-1} gegenüber dem IR-Spektrum des freien Liganden (1647 cm^{-1} in CCl_4-Lösung[6]) zu beobachten. Eine ähnliche Verschiebung der C=O-Bande wurde auch im Spektrum des $BeAcac_2$ nachgewiesen.[5]

Versuche zur Darstellung des Berylliumchelates des 2-Hydroxy-5-methyl-benzophenons durch die Methoden B und C blieben überraschenderweise erfolglos, obwohl in beiden Fällen Merkmale einer chemischen Reaktion festzustellen waren (z.B. HCl-Entwicklung in der Methode C).

Die Feststellung, daß die Bildung der Chelatverbindung IV in wäßrig-alkoholischer Lösung (Methode A) unvollständig ist, spricht für die geringere Stabilität dieser Chelatverbindung im Vergleich zu den Chelatverbindungen der β-Diketone. Die Bestimmung der Bildungskonstanten der Chelatverbindung IV wird in diesem Hinblick entscheidende und quantitative Beweise bringen.

---

[5] K. Nakamoto, P.J. McCarthy und A.E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1272 (1961); K.E. Lawson, *Spectrochim. Acta*, **17**, 248 (1961).

[6] I.M. Hunsberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 5626 (1960); S. Bădilescu und I. Bădilescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 103 (1965).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 751–753 (1966)

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 755–760 (1966)

THE pH OF POTASSIUM BIPHTHALATE-POTASSIUM CHLORIDE STANDARD SOLUTION IN METHANOL-WATER MIXTURES

GR. POPA, O. ENEA and C. LUCA

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Bucharest

Received October 28, 1965

The pH values of potassium biphthalate 0.05 m – potassium chloride solutions of different concentrations, in water and methanol-water concentrations, (10–20–40 % in weight) have been determined. The method employed has made use of cells without transference of the : K–Hg ; biphthalate, KCl, AgCl ; Ag form to determine the activity coefficients of the Cl^- ion, and of the : $Pt(H_2)$; biphthalate, KCl, AgCl ; Ag form to determine the pH. The pH rates of pure solutions of potassium biphthalate have also been obtained by extrapolation at a KCl concentration equal to null. The studied solutions can be used as standards for determining the pH in solutions containing methanol up to 40 % in weight. Solutions with a higher methanol content requiring special caution shall be studied separately.

The measuring of the activity of hydrogen ions in nonaqueous and partially aqueous media represents a scarcely studied chapter. The first practical results in this field have been given by Ligny [1,2] in 1960 and Bates[3] in 1964. This situation is due to theoretical as much as to practical difficulties encountered in this matter. On the other hand, the importance of pH measurements in such media results from the large use made of nonaqueous solvents in numerous industrial applications (such as plastics, photo and cinemathography, food-stuffs, etc.) and in analytical practice.

Even in the simple case of aqueous solutions, theoretical and experimental difficulties have led to the adoption of a conventional method for the determination of the pH. This method makes use of a cell without transference of the following form :

Electrode indicator of aqueous
(I) hydrogen ion activity solution KCl (saturated), Hg_2Cl_2 ; Hg
to be
measured

previously standardized, making use of a standard solution with a known pH

---

[1] C.L. De Ligny and M. Rehbach, *Rec. Trav. chim.*, **79**, 727 (1960).

[2] C.L. De Ligny, P.F.M. Luyks, M. Rehbach and A.A. Wieneke, *Rec. Trav. chim.*, **79**, 699 (1960).

[3] R. G. Bates, "Electrometric pH Determination", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954.

We write:

$$\mathrm{pH}_{K_x} = \mathrm{pH}_S + \frac{E_x - E_S}{2.3026\, RT/F} \qquad (1)$$

where

pH_S is the value of the standard solution,
pH_{Kx} — pH measured by conventional method,
E_S — e.m.t. of element I in the case of standard S,
E_x — e.m.t. of same element in the case of the solution, to be measured x,

the remaining notations having the usual significance.

The method considers the value of diffusion potentials that appear only as the function of the KCl saturated solution and the standard or x solutions remain unchanged. In the case of nonaqueous solutions or of mixtures of water and nonaqueous solvent, we add to the diffusion potential the potential of the liquid that appears between the KCl aqueous solution and some other solvent which is analysed. The liquids potentials show very high values and at the same time an important variation with the increase of the nonaqueous solvent content of the solution. For this reason the e.m.t. value will include the liquid's potential thus giving erroneous values of the pH*. These errors can be, in some cases, as high as 2—3 pH* units.

The problem can be solved in two ways:

1. by knowing the liquid potentials which should permit the correction of pH* values obtained with an element standardized with aqueous standards;
2. by making use of standards in the same solvent or solvent mixtures as the sample to be analyzed.

For both procedures, the required data are not to be found in the speciality literature. We can only quote the works of Ligny on liquid potentials[1, 2] and those of our laboratory on the second method.[4,5]

Along the line of establishing pH* standards in mixtures of organic solvent and water, in the present paper the results obtained on solutions of potassium biphthalate 0.05 m containing different quantities of KCl from 0.075 up to 0.25 in methanol-water mixtures from 10% to 40% (in weight) are given.

DETERMINATION OF THE PH* OF POTASSIUM BIPHTHALATE AND POTASSIUM CHLORIDE SOLUTIONS

The method. In order to measure the pH of potassium biphthalate and potassium chloride solutions, there has been made use of cells without transference, of the form:

(II) Pt; (H_2), potassium biphthalate (0.05 m), KCl (p), AgCl; Ag (methanol-water)

the electromotive force of which at 25° is equal to:

$$E_{\mathrm{II}} = e^{\circ}_{\mathrm{AgCl}} - 0.05916 \ \lg \ m_{\mathrm{H}^+} \cdot m_{\mathrm{Cl}^-} \gamma^{\bullet}_{\mathrm{H}^+} \gamma^{\bullet}_{\mathrm{Cl}^-} \qquad (2)$$

---

[4] Gr. Popa, C. Luca and O. Enea, *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, **230**, 262 (1965).
[5] Gr. Popa, O. Enea and C. Luca, *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, **230**, 271 (1965).

Grouping the known or experimentally accessible measurements, we have :

$$\mathrm{pwH}^{\star} = \frac{E_{\mathrm{II}} - e^{\circ}_{\mathrm{AgCl}}}{0.05916} + \lg m_{\mathrm{Cl}^-} = -\lg m_{\mathrm{H}^+} \gamma^{\star}_{\mathrm{H}^+} \gamma^{\star}_{\mathrm{Cl}^-} \qquad (3)$$

or

$$\mathrm{pH}^{\star} = \mathrm{pwH}^{\star} + \lg \gamma^{\star}_{\mathrm{Cl}^-} \qquad (4)$$

The difficult problem still remains the estimation of the Cl ions activity coefficient. For aqueous solutions this activity coefficient is calculated after Bates[3] by means of Debye-Hückel's equation, taking conventionally for the dimensional parameter of the $(\mathring{a}_i)$ ion values between 4 and 6 Å. In this way a precision on the values of pH of ± 0.01 pH units is obtained.

In the case of nonaqueous and partially aqueous solutions the calculation of the activity coefficient of the Cl ion, by means of the Debye-Hückel equation meets big difficulties so much the more as at the present time data on conductibility of the solutions, necessary for the calculation of $\mathring{a}_i$ are missing in the speciality literature. These difficulties, also mentioned by Ligny, have induce us to use Maronny's method for aqueous solutions, for determining the activity coefficients of the Cl ion.

This method allows to find experimentally these coefficients and has been extended and checked in a series of previous researches. [4, 5]

To this purpose use has been made of cells without transference with a potassium amalgam electrode of the form :

A. K—Hg ; KCl(p), AgCl ; Ag (methanol-water)
III
B. K—Hg ; KCl (p), K biphthalate (0.05), AgCl ; Ag (methanol-water)

The III A element allows the determination of the standard potential of the amalgam electrode employed, the concentration p of the potassium chloride and the medium activity coefficient of the potassium chloride in the considered methanol-water mixture :

$$e^{\circ}_{\mathrm{K}} = E_{\mathrm{III\,A}} + e^{\circ}_{\mathrm{AgCl}} - 0.11831 \lg p - 0.11831 \lg \gamma^{\star} \pm \mathrm{KCl} \qquad (5)$$

where E_{IIIA} is the e.m.t. of the III A element.

From the e.m.t of the III B element, the activity coefficient of the Cl ion in the presence of potassium biphthalate can be calculated from the following relationship :

$$\lg_{\mathrm{Cl}^-} = \frac{E_{\mathrm{III\,B}} - e^{\circ}_{\mathrm{K}} + e^{\circ}_{\mathrm{AgCl}}}{0.11831} - \frac{1}{2} \lg [\mathrm{K}^+] [\mathrm{Cl}^-] \qquad (6)$$

The method is based on MacInnes[6] hypothesis

$$\gamma_{\mathrm{K}^+} = \gamma_{\mathrm{Cl}^-} = \gamma \pm_{\mathrm{KCl}} \qquad (7)$$

Taking into account (2) and (6) we can deduce the calculation relationship of the standard solution pH :

$$p\mathrm{H}^{\star} = \frac{E_{\mathrm{IIIB}} - e^{\circ}_{\mathrm{AgCl}} - e^{\circ}_{\mathrm{K}} - 2E_{\mathrm{II}}}{0.11831} + \frac{1}{2} \lg [\mathrm{Cl}^-] - \frac{1}{2} \lg [\mathrm{K}^-] \qquad (8)$$

---

[6] D.A. MAC INNES, "The Principles of Electrochemistry", Reinholds Publishing Co., New York, 1939.

EXPERIMENTAL

1. *Reactives.* To prepare the solutions there has been made use of potassium biphthalate purified according to Clark and Lubbs; potassium chloride purified for electrochemical use following Bates prescriptions,[3] hydrochloric acid of p.a. purity, purified of all traces of bromine.

The solutions have been prepared in an atmosphere of nitrogen with mixtures of double distilled water and methanol purified by distillation on magnesium and iodine and then on $CuSO_4$ under nitrogen according to Ligny and Wieneke[7] directives.

The potassium amalgam has been prepared electrolytically making use of mercury, purified according to the polarographic method.

2. *Electrodes.* The Ag; AgCl were of the electrolytic-thermoelectrolytic type, prepared in the laboratory following Bates indications and checked by means of a cell without transference, of the following form:

IV $Pt(H_2)$; HCl (0.1 m); AgCl; Ag.

There has been made use only of electrodes which have shown for element IV e.m.t. values of 0.35228 ± 0.0001 V. The hydrogen electrodes have had a palladium black support deposited by electrolysis on a platinum plate. The palladium black deposit has replaced the usual platinum black deposit, as biphthalate solutions are catalitycally reduced by the latter. The traces of chlorine included in the palladium black have been removed by electrolysis being used as cathods in a H_2SO_4 10% solution.

The amalgam electrodes have been obtained by electrolysis of a KCl 10% (high purity) solution with a purified mercury cathode of great surface. The final concentration of potassium in the amalgam has been 0.1%.

Hydrogen and gaseous nitrogen have been purified, according to the usual procedures, of all traces of oxygen, carbondioxide and aqueous vapours. In the meantime both gases have always been saturated by the vapours of the solutions to be analyzed before entering the electrolytic cell.

3. *Measurement of the electromotive tension* has been made by means of a 0.01 mV precision compensator. All measurements have been made at 25 ± 0.05°.

RESULTS

In table 1 the results of the measurements for potassium biphthalate solutions 0.05 m containing different concentrations of (p) KCl, are given. The data are referring to aqueous solutions and mixtures of methanol-water of 10%, 20% and 40% (methanol in weight). In the last column the first numbers represent the pH* value of pure solutions of potassium biphthalate, obtained by graphical extrapolation on curves $pH^* = \varphi\ (p_{KCl})$ (fig. 1).

---

[7] C.L. De Ligny and A.A. Wieneke, *Rec. Trav. chim.*, **79**, 268 (1960).

Table 1

Potassium biphthalate (0.05 m) potassium chloride in different mixtures methanol-water at 25° C

methanol % in weight	(p)	$-E_{II}$	$-E_{[1]}B$	$\overset{\circ}{e}_{K}$	$\overset{\circ}{e}_{AgCl}$	$\gamma^{\star}_{Cl^-}$	pH*
	0				0.2224		4.015
	0.075	0.52859	2.1990	1.8451	0.2224	0.8486	3.954
	0.1	0.52077	2.1910	1.8485	0.2224	0.7855	3.939
	0.15	0.50952	2.1750	1.8480	0.2224	0.7540	3.907
0	0.2	0.50134	2.1581	1.8427	0.2224	0.7295	3.880
	0.25	0.49365	2.1260	1.8202	0.2224	0.7210	3.842
					0.2155		4.330
	0	0.53504	2.1474	1.80602	0.2155	0.8915	4.228
	0.075	0.52700	2.1493	1.81382	0.2155	0.7904	4.164
	0.1	0.51554	2.1310	1.80892	0.2155	0.7254	4.109
10	0.15	0.50724	2.1220	1.81052	0.2155	0.6906	4.072
	0.2	0.50075	2.1128	1.81082	0.2155	0.6784	4.053
	0.25						
					0.2088		4.555
	0	0.54198	2.1048	1.76247	0.2088	0.7680	4.393
	0.075	0.53363	2.0932	1.75977	0.2088	0.7220	4.349
	0.1	0.52120	2.0748	1.75427	0.2088	0.6562	4.274
20	0.15	0.51408	2.0751	1.76247	0.2088	0.5928	4.234
	0.2	0.50730	2.0573	1.75427	0.2088	0.5397	4.210
	0.25						
	0				0.1968		4.860
	0.075	0.55650	2.0945	1.74973	0.1968	0.5711	4.719
40	0.1	0.54845	2.0980	1.76193	0.1968	0.5430	4.679
	0.15	0.53596	2.0860	1.76373	0.1968	0.5022	4.611
	0.2	0.53733	2.0740	1.76073	0.1968	0.4635	4.556
	0.25	0.51995	2.0690	1.76423	0.1968	0.4466	4.5105

The twenty four studied solutions may represent the necessary standards for the standardization of pH-meters meant for the measuring of the pH* in solutions in which the solvent is made of methanol-water mixtures. These standards may be used for measurements of pH* on solutions with ionic strength of 0.05 to 0.3.

It is worth mentioning that experimental errors and errors included in constants taken from literature $\gamma^{\star}_{\pm KCl}$ and e°AgCl throw a doubt on pH* values included in the last column, of ± 0.01 pH* units. The pH* values obtained by extrapolation are affected by a still bigger error which nevertheless does not exceed ± 0.05 pH* units for solutions containing methanol.

The measurements in aqueous solutions have a much higher precision.

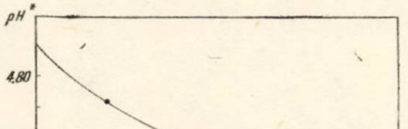


Fig. 1. Variation of pH* with molar concentration of potassium chloride (p)

1. aqueous solution;
2. 10% methanol;
3. 20% methanol;
4. 40% methanol.

As an example in table 2 the pH values of an aqueous solution of potassium biphthalate 0.05 m, determined by different methods and by the method presented in this paper are compared.

Table 2

The pH of aqueous solution of potassium biphthalate 0.05 at 25°C

Bates[8]	Hamer-Acree[9]	Manov[10]	British Standard	Japanese Standard	Presented method
4.01	4.01	4.008	4.01	4.01	4.015

The precision for all these values is of ±0.01 pH^* units.

---

[8] R.G. BATES, *Analyst.*, **77**, 653 (1952).

[9] W.J. HAMER and S.F. ACREE, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **32**, 215 (1944).

[10] G.G. MANOV, N.J. DE LOLLIS, P.W. LINDVALL and S.F. ACREE, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **36**, 545 (1946).

Revue Roumaine de Chimie, 11, 761–766 (1966)

LA RADIOLYSE DE L'ACÉTYLÈNE EN SOLUTION. IV

L'ACTION DES RADIATIONS γ SUR LA SOLUTION AQUEUSE DE L'ACÉTYLÈNE ; LA RADIOLYSE EN ABSENCE DE L'AIR ET L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

MARIA FITI et LUCIA TUDOR

Institut de Physique Atomique de l'Académie, Bucarest

Reçu le 3 novembre 1965

On a étudié l'action des radiations γ Co^{60} sur la solution aqueuse de l'acétylène, en absence de l'air ainsi que la variation du «G» des processus d'oxydation et de polymérisation radiolytique de l'acétylène, en fonction de la concentration de l'acétylène et de l'oxygène. On a déterminé les conditions expérimentales propres à diriger les processus radiolytiques et on a proposé le mécanisme des réactions qui puisse expliquer les résultats obtenus. Le travail apporte de nouvelles épreuves pour confirmer quelques-unes des hypothèses de la chimie des radiations des solutions aqueuses.

INTRODUCTION

Ce travail continue l'étude de la radiolyse de la solution aqueuse de l'acétylène, qui a été présentée par nous, dans les travaux antérieurs. [1-3] Les résultats obtenus dans ces travaux ont permis d'élaborer de nouvelles hypothèses sur le mécanisme des réactions, des processus radiolytiques, mais il y a beaucoup de problèmes qui ne sont pas encore complètement élucidés.

Particulièrement, nous avons considéré que l'étude de la radiolyse des solutions en absence de l'air, ainsi que l'étude de l'influence de la concentration de l'acétylène et de l'oxygène apporteront des résultats utiles concernant ces problèmes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Pour préparer les solutions en absence de l'air, on utilise la méthode de la congélation et du dégèlement, répétée en vide, de l'eau tétradistillée et puis les volumes d'acétylène bien purifiée ont été introduits dans l'eau.

---

[1] M. Fiti, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 451 (1964).
[2] M. Fiti, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 377 (1965).
[3] M. Fiti et L. Tudor, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 1151 (1965).

De la même manière, ont été préparées les solutions d'oxygène et d'acétylène. La concentration de la solution en oxygène a été déterminée par la méthode Winkler,[4] et la concentration en acétylène, par une méthode recommandée par T. Tănăsescu et M. Ionescu.[5] L'analyse des produits finis de la radiolyse ainsi que la dosimétrie de la source γ du Co^{60} ont été réalisées par les méthodes présentées dans un travail antérieur[3].

On a travaillé à des concentrations de l'acétylène comprises entre $0{,}32.10^{-2}$ M—$4{,}0.10^{-2}$ M et celles de l'oxygène : $0{,}65.10^{-4}$ M – $1{,}2 .10^{-3}$ M. La dose de l'irradiation a été de 6.10^{18} eV/ml.h et le temps de l'irradiation d'une heure.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les travaux antérieurs ont montré que le processus radiolytique qui a lieu dans ce système est : l'oxydation de l'acétylène avec la formation du glyoxal et des peroxydes, processus qui est en concurrence avec la polymérisation de l'acétylène.

Les expériences effectuées dans ce travail sur la solution aqueuse, en l'absence de l'air, montrent un tableau plus simple des processus radiolytiques.

Les résultats sont présentés dans la figure 1 concernant la variation du « G » des processus radiolythiques en fonction de la concentration de l'acétylène de la solution soumise à l'irradiation.

On a noté avec G_p le rendement radiochimique de la polymérisation, exprimé par le nombre des molécules de l'acétylène comprises dans la composition des polymères, pour 100 eV absorbés et avec G_{gl}, le rendement radiochimique du glyoxal. Les courbes — *a* et *b*, représentent la variation du G_p et G_{gl} obtenue dans les solutions neutres et les courbes – – – représentent la même variation pour le cas des solutions acides (0,4 n. H_2SO_4).

Ces résultats montrent que la polymérisation représente le processus prédominant dans ces conditions, pendant que l'oxydation est limitée par G_{gl} 0,8 et que les peroxydes ne se forment pas.

On observe aussi l'augmentation de « *G* » avec la concentration de l'acétylène et une nette différence entre les valeurs obtenues pour les solutions neutres et acides.

La série des expériences suivantes a étudié systématiquement la variation du G_p et G_{gl} en fonction du rapport $\frac{[O_2]}{[C_2H_2]}$, pour le cas des solutions neutres.

Nous avons considéré que l'étude des réactions compétitives de l'acétylène et de l'oxygène vers les produits de la radiolyse de l'eau, seront utiles pour l'étude de la cinétique des processus radiolytiques.

Dans la figure 2 sont représentés les résultats concernant la variation du G_p en fonction du rapport $\frac{[O_2]}{[C_2H_2]}$ et dans la figure 3 est représentée la même variation pour le cas du G_{gl}.

---

[4] W.W. Scott, «Standard Methods in Chemical Analysis », London, 1926, p. 1436.

[5] I. Tănăsescu et M. Ionescu, «Lucrări practice de Chimie Organică », vol. II. Ed. Teh., Bucarest, 1957.

Il résulte des données de ces figures que cette variation représente une famille de droites qui ont différentes pantes correspondant à différentes concentrations d'acétylène.

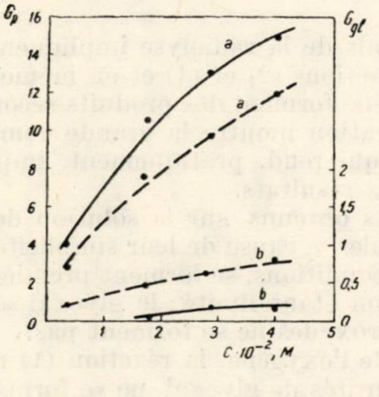


Fig. 1. — La variation du G_p et G_{gl} en fonction de la concentration de l'acétylène, dans la solution en absence de l'air.

— $p_H \simeq 7$ a) $G_p = f(c)$, b) $G_{gl} = f(c)$

····· $p_H = 1-2$ a) $G_p = f(c)$, b) $G_{gl} = f(c)$

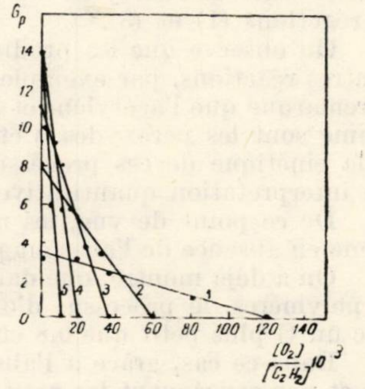


Fig. 2. — La variation du G_p en fonction du rapport $\frac{[O_2]}{[C_2H_2]}$ pour de différentes concentrations de l'acétylène.

1) $0{,}32 \cdot 10^{-2}$ M, 2) $0{,}88 \cdot 10^{-2}$ M, 3) $1{,}80 \cdot 10^{-2}$ M, 4) $2{,}80 \cdot 10^{-2}$ M, 5) $4{,}0 \cdot 10^{-2}$ M

On observe, aussi, que l'augmentation de la concentration d'acétylène favorise tous les deux processus, pendant que l'augmentation de la concentration d'oxygène favorise seulement l'oxydation radiolytique et supprime la polymérisation.

De là, le rapport $\frac{[O_2]}{[C_2H_2]}$, pour lequel a lieu la suppression totale de la polymérisation, croît à fur et à mesure que la concentration de l'acétylène diminue, comme il résulte de la figure 2.

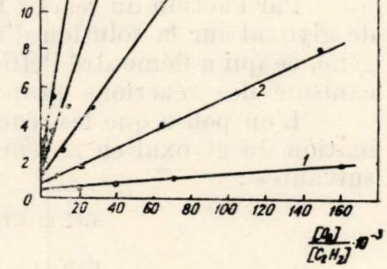


Fig. 3. — La variation du G_{gl} en fonction du rapport $\frac{[O_2]}{[C_2H_2]}$ pour de différentes concentrations de l'acétylène.

1) $0{,}32 \cdot 10^{-2}$ M, 2) $0{,}88 \cdot 10^{-2}$ M, 3) $1{,}80 \cdot 10^{-2}$ M 4) $2{,}80 \cdot 10^{-2}$ M, 5) $4{,}0 \cdot 10^{-2}$ M.

D'après les résultats antérieurs, [3] on a établi que les principales réactions qui ont lieu dans la solution aqueuse de l'acétylène et de l'oxygène, soumise à l'irradiation sont les suivantes :

$$H\cdot + O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} \qquad (1)$$

$$CH \equiv CH + HO_2^{\cdot} \rightarrow CHO - CHO + H\cdot \qquad (2)$$

$$H\cdot + CH \equiv CH \rightarrow CH_2 = CH\cdot \qquad (3)$$

$$CH_2 = CH\cdot + OH\cdot \rightarrow (CH_2 = CHOH) \rightarrow n\,C_2H_4O \text{ polymères} \qquad (4)$$

$$CH_2 = CH\cdot + O_2 \rightarrow CH_2 = CHOO\cdot \rightarrow \text{peroxydes} \qquad (5)$$

On observe que le précurseur commun pour tous les deux processus, de la polymérisation et de l'oxydation, est l'hydrogène atomique et par conséquent les principales réactions compétitives sont premièrement celles de l'acétylène et de l'oxygène vers l'atome H ; c'est-à-dire les réactions (1) et (3).

On observe que les produits finals de la radiolyse impliquent aussi d'autres réactions, par exemple les réactions (2) et (4) et en même temps on remarque que l'acétylène et l'oxygène forment des produits secondaires comme sont les peroxydes. Cette situation montre la grande complexité de la cinétique de ces processus, ce qui rend, pratiquement, impossible une interprétation quantitative de ces résultats.

De ce point de vue, les résultats obtenus sur la solution de l'acétylène en absence de l'air sont plus utiles à cause de leur simplicité.

On a déjà montré, que dans ces conditions, se forment premièrement les polymères, le processus d'oxydation étant limité ; le glyoxal se forme avec un G plus petit que 0,8 et les peroxydes ne se forment pas.

Dans ce cas, grâce à l'absence de l'oxygène, la réaction (1) n'a pas lieu et par conséquent les petites quantités de glyoxal ne se forment pas par la réaction (2).

D'autre part, la réaction

$$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O \qquad (6)$$

qui a lieu, dans la radiolyse de l'eau, mène à des valeurs négligeables pour le G_{HO_2}.

On observe aussi que dans les solutions avec des faibles concentrations en acétylène et avec des p_H neutres, le glyoxal, pratiquement, ne se forme pas, pendant que dans les solutions acides et plus concentrées en acétylène, G_{gl} croît jusqu'à la valeur 0,8. Nous considérons que dans l'absence d'oxygène, la formation du glyoxal s'explique par l'action des radicaux OH ou de l'eau oxygénée.

Cette hypothèse est confirmée par le fait que par l'action du réactif Fenton dans la solution aqueuse de l'acétylène nonirradiée se forment de faibles quantités de glyoxal.

Par l'action du réactif Fenton ont été obtenues de grandes quantités de glyoxal sur la solution d'acétylène, en présence d'hydrogène et d'oxygène, ce qui a démontré l'efficacité des radicaux HO_2 et la justesse du mécanisme des réactions proposées par nous, dans le travail antérieur. [3]

L'on pense que les réactions probables qui puissent expliquer la formation du glyoxal en absence de l'oxygène dans le milieu acide sont les suivantes :

$$CH \equiv CH + 2OH \rightarrow CHOH = CHOH \qquad (7)$$

$$CHOH = CHOH + 2H \rightarrow CHO - CHO + 2H_2 \qquad (8)$$

La réaction (8) est possible seulement dans le cas des solutions acides, parce que les électrons hydratés, qui se trouvent dans les solutions neutres, ne réagissent pas de cette manière.

Les résultats concernant les polymères montrent que G_p croît au fur et à mesure que la concentration de l'acétylène augmente, et que le processus de la polymérisation, en absence d'oxygène, est prédominant.

La formule élémentaire des polymères, C_2H_4O montre que dans le processus de polymérisation pour chaque molécule d'acétylène, participe une molécule d'eau. Les spectres d'infrarouge, concernant la structure des polymères, ont montré des bandes caractéristiques pour les groupes : $C=O$, OH, CH_2, CH_3, mais ils n'ont pas permis d'établir exactement la structure de ces polymères.

Par conséquent il est très difficile de formuler rigoureusement le mécanisme de réactions suivant lequel la polymérisation a lieu.

Il est déjà connu le fait que l'hydrogène atomique a un rôle décisif dans la polymérisation et que l'oxygène existent dans la composition des polymères dérive de la molécule d'eau même.

Sur la base de ces résultats une formule globale et simple du processus de la polymérisation peut être la suivante :

$$CH \equiv CH + H,\ OH \rightarrow CH_2 = CHOH \rightarrow n\ C_2H_4O. \qquad (9)$$

Cette formule montre que pour chaque molécule d'acétylène il est nécessaire un radical H et aussi un radical OH.

Par suite, il résulte que G_p exprimé par le nombre des molécules d'acétylène engagée dans le processus de la polymérisation pour 100 eV absorbés peut être exprimé par la relation suivante :

$$G_p = 0{,}5\ G_{\mathrm{H}} + 0{,}5\ G_{\mathrm{OH}}.$$

Il est connu dans la littérature que $G_{\mathrm{H}} = 2{,}8$ et $G_{\mathrm{OH}} = 2{,}2$ pour les solutions neutres et $G_{\mathrm{H}} = 3{,}7$ et $G_{\mathrm{OH}} = 2{,}8$ pour les solutions acides. Par l'introduction de ces valeurs dans l'expression écrite, il résulte un $G_p = 2{,}5 \div 3{,}3$.

Approximativement nos résultats concordent avec ces valeurs, seulement pour les solutions très diluées $C_2H_2 < 0{,}32.10^{-2}$ M, pendant que pour de grandes concentrations d'acétylène G_p croît beaucoup, jusqu'à $G_p \approx 15$.

Cette augmentation trouve une explication satisfaisante en considérant l'hypothèse de Proscurnin[6] concernant le rôle des molécules excitées dans les processus radiolytiques qui ont lieu dans la radiolyse des solutions aqueuses.

D'après ces hypothèses, les molécules d'eau excitées ne sont pas dissociées en radicaux libres H, OH, mais elles possèdent une réserve d'énergie et peuvent réagir avec les molécules des solutés, dans les conditions des grandes concentrations.

Cette hypothèse concorde avec nos résultats suivant lesquels G_p croît au fur et à mesure que la concentration d'acétylène augmente.

D'après cette hypothèse, la réaction globale de la polymérisation est la suivante :

$$CH \equiv CH + H_2O^* \rightarrow (CH_2 = CHOH) \rightarrow nC_2H_4O \qquad (10)$$

Les résultats que nous avons obtenus (fig. 1) montrent d'une autre part une appréciable différence entre les valeurs du G_p pour les solutions neutres et acides.

---

[6] M.A. Proscurnin, «Trudy II^{ogo} Vsesoiouznogo soveshtchianie po radiationoi khimii ». Moscou, 1959, Izd., AN SSSR, 1962, p. 207.

Ces résultats trouvent une explication satisfaisante dans la lumière des conceptions récentes, concernant les réactions de l'électron hydraté.

Un grand nombre de travaux de radiolyse en pulse des électrons [7-9] prouvent l'existence de l'électron hydraté dans les solutions neutres et basiques et le fait qu'il agit dans les solutions acides comme l'atome d'hydrogène grâce à sa réaction avec l'ion H^+.

D'une autre part il est déjà établi le fait que la radiolyse γ des solutions acides mène à $G_H = 3{,}7$ pendant que celle des solutions neutres mène à $G_H = 0{,}5$ et $Ge^-_{aq} = 2{,}8$.

Les conclusions concernant le rôle décisif de l'hydrogène atomique, dans la polymérisation, demandent que G_p soit plus grand dans les solutions acides, mais les résultats expérimentaux montrent au contraire que G_p est plus grand pour les solutions neutres.

La littérature indique le fait que les espèces H et e^-_{aq} sont équivalentes du point de vue chimique et forment, dans la plupart des réactions, les mêmes produits finals, mais réagissent avec de différentes vitesses de réaction.

Le travail d'Andersen et Hart, [10] par exemple, a montré que l'électron hydraté (milieu basique) réagit avec l'oxygène et l'eau oxygénée, cinq fois plus vite que l'atome H.

De cette manière les différences qui se manifestent entre les rendements de la radiolyse dans les solutions acides et neutres ou basiques, trouvent, plusieurs fois, une explication satisfaisante.

Particulièrement, nos résultats s'expliquent par une réactivité différente de l'acétylène vers l'atome H et e^-_{aq}. Il résulte que l'acétylène réagit plus vite avec l'électron hydraté, dans le milieu neutre, et par conséquent G_p est plus grand. La réaction globale de la polymérisation, dans ce cas là, est la suivante :

$$CH = CH + (e^-_{aq}, OH.) \rightarrow (CHOH = CH) + OH^-_{aq} \rightarrow nC_2H_4O \qquad (11)$$

D'une autre part, l'hypothèse de I. S. Dainton, [11] sur l'existence de la réaction suivante :

$$H_2O^\star + OH^-_{aq} \rightarrow e^-_{aq} + OH\cdot \qquad (12)$$

suggère un mode d'attraction des molécules excitées dans les processus radiolytiques, ce qui concorde avec nos résultats concernant l'augmentation, plus grande, du G_p avec la concentration d'acétylène dans les solutions neutres.

En conclusion, on peut dire que les résultats obtenus dans ce travail concernant la radiolyse en absence de l'air et l'effet de la concentration des solutés sont très utiles.

Le travail apporte des résultats nouveaux sur le comportement du système étudié, importants du point de vue pratique, et apporte surtout de nouvelles épreuves pour confirmer quelques-unes des hypothèses de la chimie des radiations des solutions aqueuses.

---

[7] J.H. Baxendele et E.M. Fielden et. al., *Nature*, **201**, 468 (1964).

[8] J.P. Keene, *Nature*, **197**, 47 (1963).

[9] S. Gordon, E.J. Hart, M.S. Matheson, J. Rabani et J.K. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1375 (1963).

[10] R.A. Anderson et E.J. Hart, *J. Phys. Chem.*, **65**, 804 (1961).

[11] F.S. Dainton et V.S. Watt, *Proc. Roy. Soc.*, Sér. A 275, 447 (1963).

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans la texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

PRINTED IN ROMANIA

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compușilor organici ai fosforului și ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

VOINEA MARINESCU et collab., **Catecolaminele, Biologie - Patologie** (Les catécholamines, Biologie-Pathologie), 1965, 473 p., 39 lei.

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 747 p.+annexes +2 pl., 41 lei, IIe vol., 1965, 747—2009 p., 1 pl., 56 lei, IIIe vol., 1966, 2009-2783 p., 35 lei.

KAZIMIERZ GUMIŃSKI, **Termodinamica proceselor ireversibile** (Thermodynamique des processus irréversibles), traduit du polonais, 1964, 135 p., 6,50 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

O.A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), 1964, 578 p., 35 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAȘ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.**, (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei (épuisé).

SILVIA IONESCU, **Reacții chimice induse de radiațiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂȘCUȚIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanțelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

C.D. NENIȚESCU, I.P. CANTUNIARI et I.G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 3,65 lei (épuisé).

G.A. RĂDULESCU, **Proprietățile țițeiurilor românești** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 1961, 357 p. + 9 pl., 19,20 lei (épuisé).

I. REICHEL, **Technologia coloranților antrachinonici** (Technologie des colorants anthraquinoniques), 1961, 440 p., + 3 pl., 21,50 lei (épuisé).

* * * **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes** (Jassy, 24.—27. September 1961), 1963, 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. „Informația" c. 3356

43426

Lei 12.—

F 1103

R

REFERALVA

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 11
N° 7
Juillet 1966

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

11, 767–900 (1966), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Collège de rédaction :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, M. IONESCU et CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, et Pr G. OSTROGOVICH.

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an.

Le prix d'un abonnement est de 144 lei.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction : 23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

F 1103

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883 BUDAPEST

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 11, N° 7 Juillet 1966

Page

I. G. MURGULESCU, D. CISMARU et ELENA COSTEANU, Oxydation des couches minces de magnésium aux températures élevées 769–775

D. CISMARU and A. GEANGU-MOISIN, The oxidation of tungsten at high temperatures. The system W + CO_2 777–782

I. A. SCHNEIDER und A. BIRO, Über den thermischen Abbau von Polyoxymethylenen. I. Der thermoxydative Abbau von Polyoxymethylendihydrat nach der derivatographischen Methode 783–790

D. CISMARU and N. BONCIOCAT, The oxidation of metals at high temperatures. Kinetics of oxide film growth on metal 791–803

RALUCA RIPAN und CONSTANTIN MIREL, Studien über Uranylchloride. I. Thermische Stabilität und IR-Spektren der Uranyltetrachloridsalze mit Alkalimetallen 805–807

P. SPACU and EUGENIA IVAN, Refractometric study on the formation of holmium complex halides 809–815

AL. DUCA and T. BUDIU, The stability and structure of aluminium and iron hexamolybdates 817–822

CONST. GH. MACAROVICI et C. STANISAV, Le comportement des polyphosphates métalliques solubles envers les échangeurs d'ions. III. La séparation du titane (IV) d'avec le cobalt (II), le nickel (II) et le cuivre (II) à l'aide des cationites 823–828

AL. DUCA, MARIANA PUŞCAŞU et DOINA STĂNESCU, Séparation du rhénium d'avec le molybdène de la molybdénite par la méthode de l'échange ionique 829–832

AL. DUCA, DOINA STĂNESCU et MARIANA PUŞCAŞU, Séparation du rhénium d'avec le molybdène à l'aide des adsorbants : charbon activé et oxyde d'aluminium 833–837

AL. DUCA, DOINA STĂNESCU et MARIANA PUŞCAŞU, Séparation du rhénium d'avec le molybdène par chromatographie sur papier 839–841

I. MATEI, GH. MANDRIC and V. ŢĂRANU, Synthesis of polyurethane elastomers, starting materials and intermediates. XII. Synthesis of nitrodiisocyanates 843–845

ALA NICOLESCU et MARIA GRUIA, La sédimentation et l'agrégation des particules d'hydroxydes et d'oxydes d'aluminium 847–861

Page

CANDIN LITEANU et MARIA MIOȘCU, L'utilisation des membranes pour indiquer le point d'équivalence. II. Etude sur le comportement de la membrane de papier-parchemin imprégnée de $BaSO_4$, pour la neutralisation de certains acides faibles et bases 863–867

CANDIN LITEANU et SIMION BRAN, Une nouvelle méthode rapide pour la détermination gravimétrique de la silice 869–871

EMIL CHIFU et RUDOLF DEUTSCH, L'hydrodynamique de l'écoulement superficiel des solutions contre la pression hydrostatique 873–889

P. I. BEBEȘEL and C. N. ȚURCANU, Chemical state of ^{32}P atoms resulting through (n, p) reaction from elementary sulphur. I. The behaviour of ^{32}P in the presence of PCl_5 891–895

IONEL HAIDUC, A convenient method for preparing short-chain α, ω-dichloromethylsiloxanes 897–899

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 769–775 (1966)

OXYDATION DES COUCHES MINCES DE MAGNÉSIU AUX TEMPÉRATURES ÉLEVÉES

I. G. MURGULESCU, D. CISMARU et ELENA COSTEANU

Institut de Chimie Physique de l'Académie, Bucarest

Reçu le 30 décembre 1965

On a étudié la cinétique de l'oxydation des couches minces de magnésium, déposées, par évaporation, à la pression de 10^{-5} mm Hg, sur des plaques de mica à la température ambiante. Les essais ont été faits à 350°, 375°, 400° et 430° et à la pression de l'oxygène de 5,25,50,100 et 300 mm Hg. Entre 350–430° on constate que l'oxydation du magnésium suit la même loi linéaire trouvée pour des températures supérieures à 400° et à la pression $P_{O_2} = 1$ atm. On a déterminé aussi la variation de la constante cinétique avec la pression et la température et on a déduit l'énergie d'activation pour les cinq pressions de 5, 25, 50, 100 et 300 mm Hg.

INTRODUCTION

L'étude cinétique de l'oxydation du magnésium (ainsi que des autres métaux) se heurte à la difficulté d'obtenir, à la température et à la pression ordinaires, une surface métallique initiale exempte d'oxyde. En effet, l'expérience a montré qu'il est pratiquement impossible d'obtenir une surface métallique propre à cause du caractère réfractaire de l'oxyde de magnésium et du point de fusion assez bas de ce métal.[1]

C'est pourquoi il est nécessaire que les recherches soient poursuivies sur une couche mince de magnésium, déposée dans un vide aussi poussé que possible. Dans la littérature on ne trouve qu'un petit nombre de travaux [2,3] sur l'oxydation des surfaces suffisamment propres de magnésium. Ces travaux se rapportent surtout à la période initiale d'oxydation du métal à des températures allant de − 75 à + 130°, et à des pressions d'oxygène de 10^{-5}–2,5 mm Hg.

Dans le présent travail nous avons étudié la cinétique de l'oxydation des couches minces de magnésium. La cinétique d'oxydation a été poursuivie entre 350–430° et à des pressions d'oxygène égales à 5, 25, 50, 100 et

---

[1] H. Sack, *Z. Electrochem.*, **63**, 806 (1959).

[2] R. R. Adiss., *Diss. Abs.*, **19**, 2629 (1959).

[3] S. M. Cohen, *Diss. Abs.*, **19**, 2630 (1959).

300 mm Hg — on n'a pas travaillé à des températures supérieures à cause des pertes du magnésium par évaporation dès que la température monte à 450°.

LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Préparation des couches minces. Les couches minces de magnésium ont été obtenues par l'évaporation du magnésium sous vide et la condensation des vapeurs sur une plaque de mica. Celle-ci était fraîchement clivée et ensuite dégazée pendant deux heures dans le vide à 450°.

L'opération d'évaporation a été faite dans une installation Tesla T.V.N. 100. Le magnésium de pureté 99,99 % provenant de Johnson et Matthey se trouvait dans un petit panier en fil de tungstène de 0,3 mm. de diamètre.

Le courant d'évaporation était de 5 A. La pression pendant l'évaporation était maintenue à 10^{-5} mm Hg. Le métal, préalablement pesé, était d'abord soumis à préévaporation pour le purifier et ensuite évaporé afin d'obtenir la couche mince.

La surface des couches minces de magnésium déposées varie de 3,5—3,9 cm². Leur épaisseur atteignait 2000 Å. Celle-ci a été déterminée en pesant le dépôt métallique à l'aide d'une microbalance (avec une précision de 2.10^{-6} g), en tenant compte de la surface géométrique, ainsi que de la densité du magnésium.

Oxydation et mesures. La cinétique d'oxydation du magnésium a été étudiée par la méthode gravimétrique, à l'aide d'une microbalance électronique à vide, Sartorius, du type « Elektrono », ayant une précision de 2.10^{-6} g.

Après la formation du dépôt métallique, l'échantillon était transporté, aussi vite que possible, dans la chambre d'oxydation de la microbalance. L'échantillon était soumis alors à un dégazage pendant une heure à la pression de 10^{-5} mm Hg. Jusqu'à 400° (et à 10^{-5} mm Hg) on ne constate pas de pertes de magnésium par évaporation. On règle ensuite la température d'oxydation. La mesure de la température a été faite avec un thermocouple Pt—PtRh dont la précision est de ±2°.

On introduit ensuite l'oxygène pur préalablement séché en le faisant passer à travers une série de vases de séchage, contenant respectivement de l'acide sulfurique concentré, du chlorure de calcium, du perchlorate de magnésium, et enfin dans une trappe à l'azote liquide. L'augmentation en poids de l'échantillon était suivie à l'aide de la microbalance.

Les essais effectués avec des couches minces de magnésium, préparées directement dans la chambre d'oxydation nous ont donné les mêmes résultats.

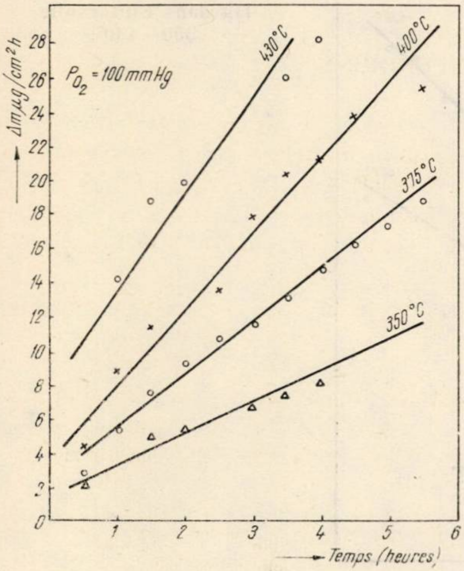
Par conséquent nous avons pu adopter le procédé décrit ci-dessus, sans porter préjudice aux déterminations.

RÉSULTATS

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures 1—6. La figure 1 se rapporte aux températures de 350, 375, 400 et 430° et à la pression de 100 mm Hg, alors que les figures 2—3 et 4 représentent les résultats obtenus pour des températures comprises entre 350 et 400° et aux pressions de 5, 25, 50, 100 et 300 mm Hg.

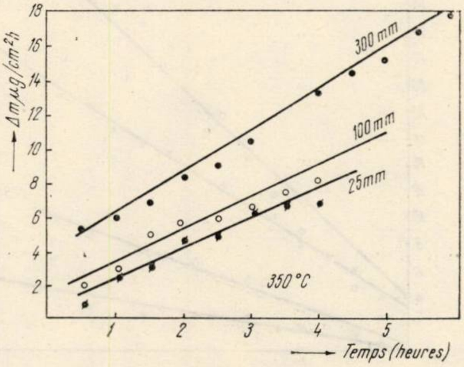
Les résultats représentent la moyenne de 7—10 expériences. Les écarts de la moyenne atteignent environ 20%. Les écarts peuvent être expliqués par la différence qui existe entre la surface réelle des couches minces et la surface géométrique [1].

Par la microscopie électronique on trouve en effet que la surface réelle est de 1,2—2 fois plus grande que la surface géométrique.



← Fig. 1. — Oxydation du magnésium dans l'oxygène pur sous une pression de 100 mmHg dans l'intervalle 350—430°

Fig. 2. — Oxydation du magnésium dans l'oxygène pur à la température de 350° et sous des pressions de 25, 100 et 300 mmHg



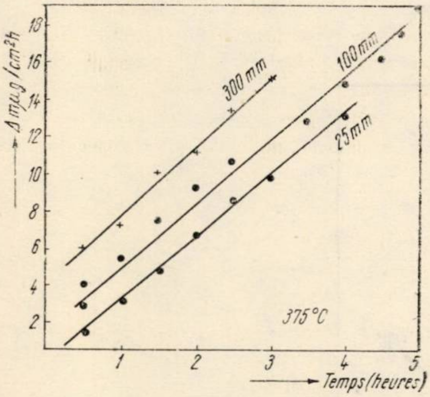
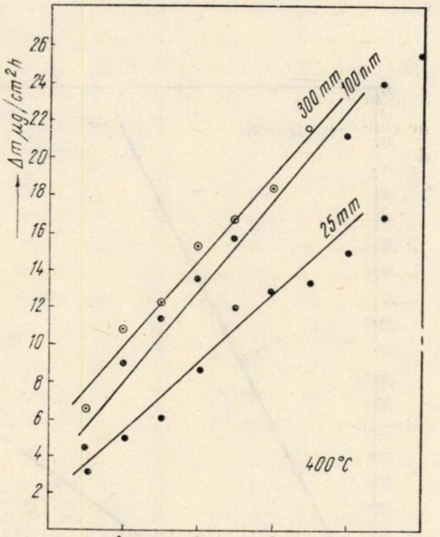


Fig. 3. — Oxydation du magnésium dans l'oxygène pur à la température de 375° et sous des pressions de 25, 100 et 300 mmHg

Fig. 4. — Oxydation du magnésium dans l'oxygène pur à la température de 400° et sous des pressions de 25, 100 et 300 mmHg ⟶



Les figures 1—6 montrent que l'oxydation suit la loi linéaire exprimée par l'équation :

$$\Delta m = l'' \Delta t \tag{1}$$

où Δm désigne l'accroissement en poids de l'échantillon, exprimé dans notre cas en μg par l'unité de surface (en cm²), l'' est la constante de vitesse et Δt le temps, mesuré en heures.

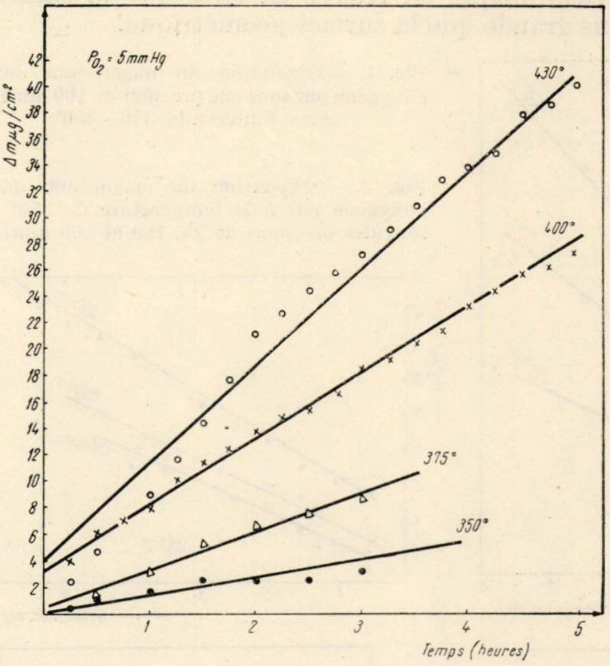


Fig. 5. — Oxydaction du magnésium dans l'oxygène pur sous une pression de 5 mm Hg dans l'intervalle 350–430°.

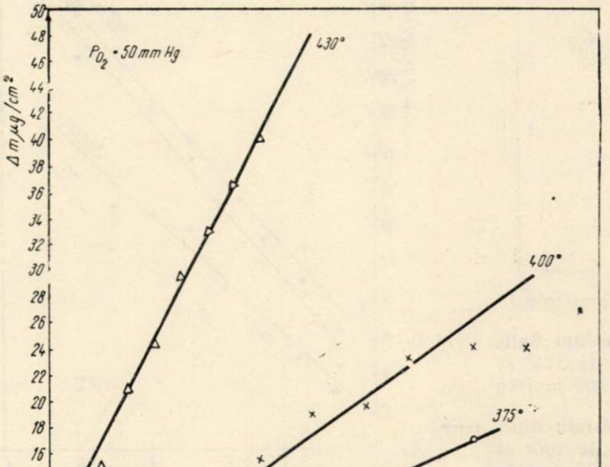


Fig. 6. — Oxydation du magnésium dans l'oxygène pur sous une pression de 50 mm Hg dans l'intervalle 350–430°.

Cette équation se retrouve aussi dans le cas de l'oxydation du magnésium sous forme de plaques, à des températures au-dessus de 400° et à la pression atmosphérique de l'oxygène comme nous l'avons montré dans un travail antérieur.[4]

Dans la figure 5 sont données les valeurs de la constante cinétique l'' en fonction de la pression d'oxygène p. On voit qu'à la même température la constante l'' reste à peu près proportionnelle à $p^{1/4}$, c'est-à-dire :

$$l'' = \alpha p^{1/4} \qquad (2)$$

où α représente une constante.

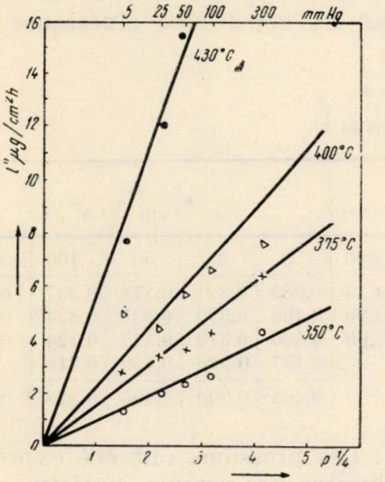


Fig. 7. — La variation de la constante cinétique l'' en fonction de la pression $p^{1/4}$

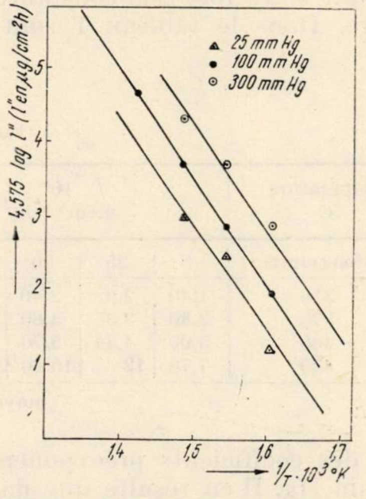


Fig. 8. — Influence de la température et de la pression sur la vitesse linéaire d'oxydation du magnésium dans l'oxygène pur dans la représentation d'Arrhenius

Les figures 8 et 9 donnent la variation de log l'' en fonction de $1/T$. Il en résultent des droites dont la pente est indépendante de la pression. On en déduit ainsi une énergie d'activation égale à 16 000 cal/mol.

Cette valeur est le tiers de celle trouvée pour l'oxydation du magnésium sous forme de plaques, aux températures supérieures à 400°, qui monte à 47 920 cal/mol[4].

En fonction des températures, la constante de vitesse l'' peut être donc exprimée à l'aide de l'équation d'Arrhenius :

$$l'' = A'' \, e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (3)$$

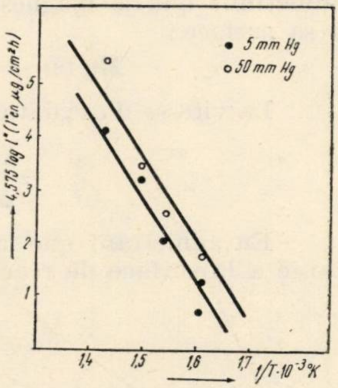


Fig. 9. — Influence de la température et de la pression sur la vitesse linéaire d'oxydation du magnésium dans l'oxygène pur dans la représentation d'Arrhenius.

---

[4] I. G. Murgulescu et. D. Cismaru, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **2**, 177 (1958).

où le coefficient préexponentiel A'' dépend de la pression d'oxygène p. En comparant les relations (2) et (3) il en résulte :

$$l'' = Ap^{1/4}\,e^{-\frac{E}{RT}} \tag{4}$$

A étant cette fois une constante indépendante de pression et de température. Dans le tableau 1 sont données les constantes cinétiques l'' à côté des coefficients préexponentiels A. Les pressions ont été exprimées en mm Hg. Il en résulte que dans les limites des erreurs expérimentales le coefficient préexponentiel A conserve en effet une valeur constante.

Tableau 1

Valeurs de l'' et de A

Température °C	$l'' \cdot 10^6$ $g.cm^{-2}\ h^{-1}$					A $g^{+3/4}\ cm^{-7/4}\ h^{-3/4}$				
Pression (mmHg)	5	25	50	100	300	5	25	50	100	300
350	1,40	2,02	2,40	2,74	4,15	0,385	0,371	0,371	0,337	0,418
375	2,80	3,36	3,60	4,26	6,28	0,466	0,373	0,337	0,324	0,394
400	5,00	4,44	5,70	6,56	7,60	0,526	0,312	0,337	0,324	0,394
430	7,72	12	15,40	10,40	—	0,487	0.506	0,539	0,318	—
					moyenne :	0,466	0,390	0,396	0,328	0,396

DISCUSSIONS

Les résultats obtenus ci-dessus peuvent être expliqués aisément en admettant que le magnésium métallique réagit avec l'oxygène adsorbé à sa surface :

$$Mg\ (s) + 1/2\ O_2\ (ads) \rule{2cm}{0.4pt} MgO\ (s).$$

La vitesse d'oxydation peut être exprimée par l'équation cinétique :

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = k'' C_{Mg}\, C_{O_2}{}^{1/2}\ (ads).$$

En admettant que la concentration C_{Mg} du magnésium reste constante à la surface de réaction, la relation précédente devient :

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = k' C_{O_2}{}^{1/2}\ (ads). \tag{5}$$

La concentration C_{O_2} (ads) d'oxygène adsorbé par le métal peut être évaluée à l'aide de l'isotherme classique de Freundlich :

$$C_{O_2}\ (ads) = ap^{\beta}$$

où, pour une température donnée a représente une constante et β est compris entre 0 et l'unité. On peut accepter la moyenne 1/2, quand l'isotherme prend la forme :

$$C_{O_2}\ (\text{ads}) = a\, p^{1/2}. \tag{6}$$

Des équations (5) et (6) il résulte :

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = k\, p^{1/4}$$

où le produit $k' a^{1/2}$ a été remplacé par la constante k. En exprimant celle-ci par une équation Arrhenius :

$$k = A\ \mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}$$

E étant l'énergie apparente d'activation, on arrive à l'équation :

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = A\, p^{1/4}\ \mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}. \tag{7}$$

La comparaison des relations (1) et (7) conduit à l'équation (4) qui rend assez fidèlement les données expérimentales, comme nous l'avons montré ci-dessus.

Remarquons ensuite que le coefficient préexponentiel A représente le produit $k'' C_{\mathrm{Mg}} . a^{1/2}$ de trois constantes, à peine accessibles à une approximation théorique. Le calcul du coefficient A, des données moléculaires nécessite donc une étude correspondante. De même l'énergie d'activation a une signification complexe : elle provient de l'expression de la dépendance de température de ces trois grandeurs mentionnées ci-dessus

Enfin, les résultats obtenus dans ce travail mènent aux conclusions suivantes :

1. l'oxydation des couches minces de magnésium dans les conditions décrites ci-dessus suit la loi linéaire trouvée aussi pour des températures supérieures à 400° et à la pression $P_{O_2} = 1$ atm ;

2. la vitesse d'oxydation croît avec une puissance de la pression d'oxygène égale à $^1/_4$;

3. l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation des couches minces de magnésium représente le tiers de l'énergie d'activation trouvée pour l'oxydation du magnésium compact, poli mécaniquement ou chimiquement ;

4. le coefficient préexponentiel A de l'expression de la constante cinétique l'' est bien indépendant de pression et de température.

comprises entre 0 et l'unité. On peut interpréter le [illegible] k_2 qu'on [illegible] permet la forme:

$$C_{O_2}\ (\text{adsorbé}) = a\,p^{\gamma} \qquad (6)$$

Des équations (5) et (6) il résulte:

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = k\,p^{\gamma}$$

où le produit $k_2\,a^{\gamma}$ a été remplacé par la constante k. En exprimant celle-ci par une équation d'Arrhenius:

$$k = A\,e^{-Q/RT}$$

Q étant l'énergie apparente d'activation, on arrive à l'équation:

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = A\,p^{\gamma}\,e^{-Q/RT} \qquad (7)$$

La comparaison des relations (7) et (4) conduit à l'équation (4) qui rend assez fidèlement les données expérimentales, comme nous l'avons montré ci-dessus.

Remarquons ensuite que le coefficient préexponentiel A représente le produit $k_2\,a^{\gamma}$ de trois constantes, à peine accessibles à une approximation théorique. La valeur du coefficient A, des données moléculaires nécessite donc une étude correspondante. De même l'énergie d'activation a une signification complexe: elle provient de l'expression de la dépendance de température de ces trois grandeurs mentionnées ci-dessus.

Enfin, les résultats obtenus dans ce travail mènent aux conclusions suivantes:

1. Les films minces de magnésium dans les conditions décrites ci-dessus suivent la loi linéaire trouvée aussi pour des températures supérieures à 400° et à la pression P_{O_2} = 1 atm;
2. la vitesse d'oxydation croît avec une puissance de la pression d'oxygène égale à [illegible];
3. l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation des couches minces de magnésium représente le tiers de l'énergie d'activation trouvée pour l'oxydation du magnésium compact, [illegible];
4. le coefficient préexponentiel A de l'expression de la constante cinétique C est bien indépendant de pression et de température.

[illegible]

---

[1] [illegible] Met. Eng. [illegible]

[2] [illegible]

[3] [illegible] J. Chem. Soc., 1929, [illegible]

[4] [illegible] Z. Metallkunde [illegible]

[5] [illegible] Chem. [illegible]

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 777–782 (1966)

THE OXIDATION OF TUNGSTEN AT HIGH TEMPERATURES

THE SYSTEM W + CO_2

D. CISMARU and A. GEANGU-MOISIN

Centre of Physical Chemistry
The Academy of the Socialist Republic of Romania, Bucharest

Received December 30, 1965

Studies were made on the oxidation of tungsten from 500 to 1000° in a CO_2 atmosphere at pressures of 0.187, 0.42 and 1 atm. The results obtained show that the oxidation is governed by the equilibrium conditions of the systems produced by the initial system W + CO_2. The process takes place according to a parabolic law in the whole temperature and pressure range. The rate constants found for the CO_2 pressure et 0.187 atm allowed to determine the activation energy between 500 and 1000° (4535.5 cal/mole). The rate constant values are lower than those obtained by other authors under similar conditions of temperature and pressure. The effect of the CO_2 pressure is marked by the increase of the oxidation rate.

at

INTRODUCTION

The oxidation of tungsten as well as the volatility of its oxides have been the object of several studies. Regarding the kinetics of the oxidation process in air or oxygen at normal or reduced pressure, literature data are not altogether concordant. Gulbransen and Wysong [1] have found that the oxidation of tungsten takes place according to the parabolic law from 400 to 500°, but at lower or higher temperatures deviations have been found.

The same results have been found by Gorbunova and Arslambekov [2] from 200 to 500° on mechanically or electrolytically polished samples.

Dünn [3] finds that in the case of oxidation in air at normal pressure and at temperatures from 700 to 900°, the parabolic law can be applied. Scheil [4] Kieffer and Kőlbl [5] have found that at temperatures from 500 to 900°, and under reduced oxygen pressure, the linear law ought to be applied. Nachtigall[6] in his turn has attested the application of an intermediary law for oxidation of tungsten between 500 and 800°. Webb, Norton and Wagner[7] studying the oxidation of tungsten from 700 to 900° have found that initially the parabolic law ought to be applied, while as the oxide film thickens, this law changes into the linear law.

---

[1] E. A. Gulbransen and W. S. Wysong, *Amer. Inst. Min. Met. Eng.*, **175**, 611 (1948).

[2] K. M. Gorbunova and. V. A. Arslambekov, *J. Chim. phys.*, **53**, 871 (1956).

[3] J. S. Dünn, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 1149.

[4] E. Scheil, *Z. Metallkunde*, **29**, 209 (1957).

[5] R. Kieffer and F. Kölbl, *Z. anorg. allg. Chem.*, **262**, 229 (1950).

It seems that two different oxide layers have been formed during the oxidation process, the inner one of uncertain composition, the outer one of a yellow WO_3 colour.

The authors have combined the two parabolic and linear laws to represent the process. Millner and Neugebauer[8] have found that the presence of steam in the oxiding atmosphere helps the evaporation of the found WO_3.

Baur, Bridges and Fassel[9] have studied the oxidation of tungsten from 600 to 850° and 20–500 psia, oxygen pressure. They have found that it is the linear law which should be applied to the process and that the oxidation rate increases with the oxygen pressure.

Arkharov and Kozmanov[10] studying the mechanism of oxidation of the tungsten reaction and the composition of oxides between 500 and 1350° admit that the process rate is controlled by the diffusion of the oxygen.

Gulbransen and Andrew[11] have studied the kinetics of tungsten oxidation from 500 to 1300° and at oxygen pressures from 0.1 to 0.00132 atm. They have found that the process takes place according to the parabolic law, but, they have nevertheless observed deviations.

There are transition points for the process, for certain weights of oxides from 650 to 800°. The influence of other agents: pressure of the oxiding atmosphere, volatility and diffusion of the oxides and the oxidant have been studied.

In a former paper[12] we have also tried to study the oxidation of tungsten in a CO_2 atmosphere.

In what follows we present the results obtained regarding the kinetics of the oxidation process of the tungsten in a CO_2 atmosphere, and, especially the influence of temperature and pressure on the oxidation rate from 500 to 1000°.

EXPERIMENTAL

Preparation of sample and CO_2

The tungsten employed was in plates of Soviet provenance and high purity: 99.8 %.

Samples have been prepared in disc form by chemical cutting up with a HF and HNO_3 solution.

---

[6] E. Nachtigall, *Z. Metallkunde*, **43**, 23 (1952).

[7] W. W. Webb, J. T. Norton and C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 107 (1956).

[8] T. Millner and J. Neugebauer, *Nature*, **163**, 601 (1949).

[9] J. B. Baur, D. W. Bridges and W. M. Fassel, *J. Electrochem. Soc.*, **103** (1966).

[10] V. J. Arkharov and D. Kozmanov, *Fiz. Metal. Metalloved Akad. Nauk. S.S.S.R. Ural, Fil.*, **2**, 361 (1956).

[11] E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 619 (1960).

[12] D. Cismaru and G. D. Cismaru, *Rev. Chim. Acad.* R. P. R., **4**, 63 (1959).

The disc surface was about 2.26 cm² and the weight from 0.16 to 0.2 g.

Before use the discs have been, previously, carefully pickled by a $K_3[Fe(CN)_6]$ and KOH solution and washed with distilled water.

The CO_2 has been obtained by dissociation of dry $CaCO_3$ in a reaction tube, directly connected to the vacuum machine.

Oxidation and measurements

The oxidation kinetics of tungsten has been studied by the gravimetric method by means of a micro-balance with quartz thread of 2×10^{-5} g sensitivity. The apparatus employed is a vacuum apparatus permitting to obtain a vacuum of 1×10^{-5} mm Hg.

The experimental device is schematically shown in figure 1.

The sample studied was suspended to the balance by a quartz thread.

Temperature measurements have been made by means of a thermocouple Pt—Pt/Rh placed in the reaction zone very near to the disc (about 0.5 m distance). Heating was secured by an electric oven with temperature adjustement to a ±2° precision.

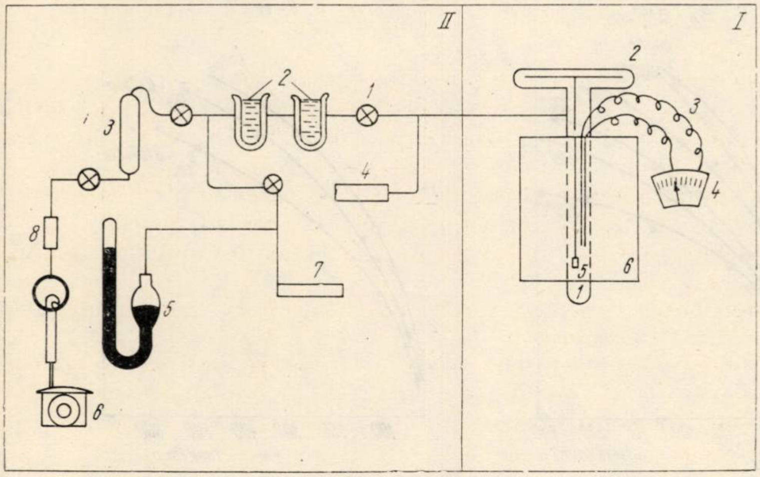


Fig. 1. — Apparatus scheme.

I. *Reaction chamber*

1, Quartz tube Ø 35 mm; 2, Quartz balance; 3, Thermocouple Pt-PtRh; 4, Millivoltmeter; 5, Sample; 6, Electric oven.

II. *Vacuum Device*

1, Vacuum tap; 2, Trap with liquid nitrogen; 3, Diffusion pump with Hg; 4, Penning gauge; 5, Hg manometer; 6, Vacuum pump; 7, Quartz tube with $CaCO_3$; 8, Pirani gauge.

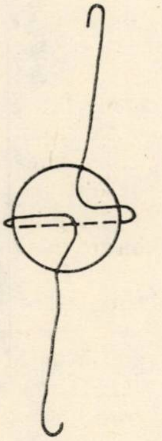


Fig. 2. — Sample suspension device.

After introduction into the reaction chamber, the sample was submitted for an hour to a baking at 10^{-5} mm Hg pressure, at room temperature.

The oxidation chamber has been introduced by a gliding operation into the electric oven previously heated to the experimental temperature. Baking has been continued for another hour at a 10^{-5} mm Hg pressure.

The CO_2 obtained by heating of $CaCO_3$ is then introduced at the experimental pressure. The weight increase has been traced by means of the micro-balance. Each oxidation experience has been made with a fresh sample.

RESULTS

Effect of temperature

Experiments on oxidation have been performed at temperatures from 500 to 1000° and at 0.187 atm of the CO_2.

We have taken as extreme duration of the oxidation process, the thickness of the oxide layer of 40 000 Å.

For the temperatures of 500, 600 and 700° the oxidation time has been 10 hours; for 800, 900 and 1000°, 6 hours.

The results obtained are shown on figure 3, in coordinates, the weight increase and time.

On examining the curves showed in figure 3 we do not notice any inflexions; we observe that they are parabolas.

The curves of 900° and 1000° are very near. One can explain this apparent anomaly by admitting that at this temperature of 1000° the evaporation rate of oxide becomes important.

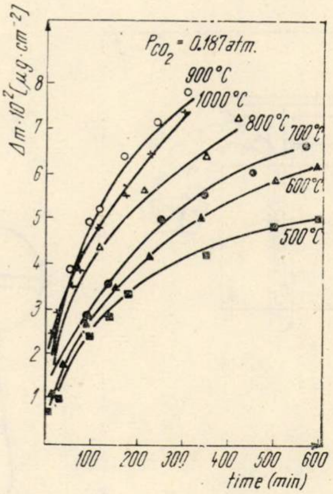


Fig. 3. — Weight gain *vs.* time, tungsten oxidized at temperatures 500° — 1000° at 0.187 atm CO_2.

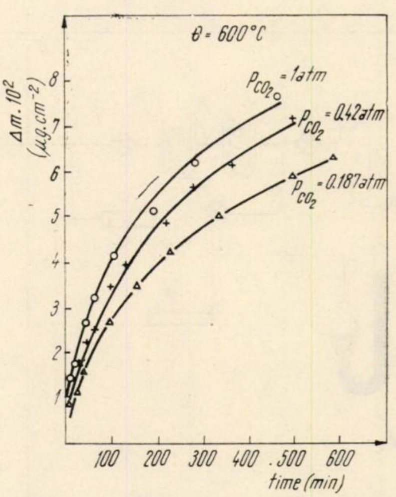


Fig. 4. — Oxidation of tungsten at 600°, effect of pressure.

Gulbransen and Andrew have found similar phenomena during the oxidation of tungsten in oxygen at 0.1 atm pressure, from 1100 to 1150°.

Pressure effect

The effect of pressure on the oxidation reaction kinetics is put into evidence in figures 4, 5.

Kinetic law of reaction

By examining the figures 3, 4 and 5 we notice that the oxidation process of tungsten by CO_2 from 500 to 1000° and at pressures of 0.187, 0.46 and 1 atm is not linear.

Representing the results obtained by $(\Delta m)^2$ and t coordinates one obtains for the oxidation rate straight lines as in figure 6.

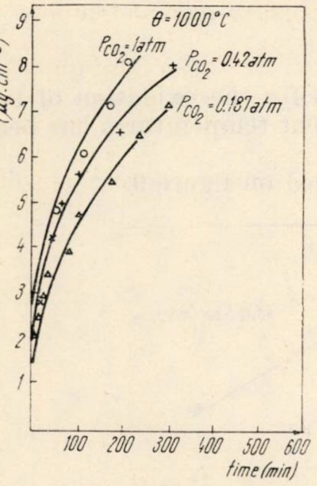


Fig. 5. — Oxidation of tungsten at 1000°, effect of pressure.

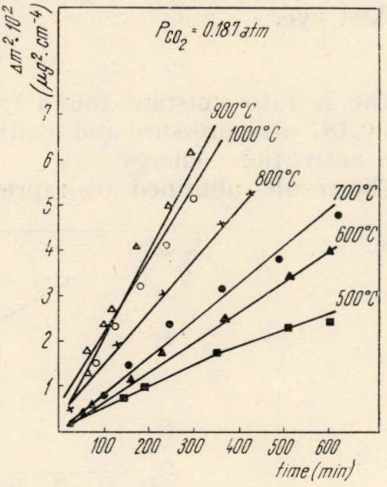


Fig. 6. — Plot $(\Delta m)^2$ *vs.* time, at 500—1000° at 0.187 atm CO_2.

In figures 7 and 8 are represented, by means of the same coordinates $(\Delta m)^2$ and t, the results for 600 and 1000° temperatures and 0.187, 0.46 and 1 atm pressures.

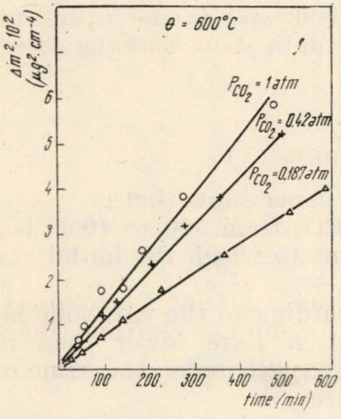


Fig. 7. — Plot $(\Delta m)^2$ *vs.* time at 600°; effect of pressure (0.187°, 0.42 and 1 atm).

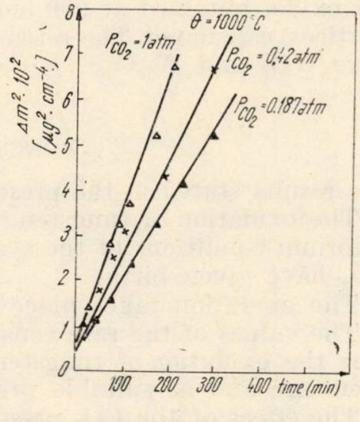


Fig. 8. — Plot $(\Delta m)^2$ *vs.* time at 1000°; effect of pressure (0.187, 0.42 and 1 atm).

One can see that the parabolic law can be applied to all utilized pressures, which shows that it is the diffusion which directs the process. In a former paper [12] we have found that the oxidation of tungsten in a thread of 0.28 mm diameter, in CO_2 at 1 atm pressure, takes place according to the linear law. We have assigned these results to the fissuring of the oxide layer forming a phenomenon which could be detected with the naked eye.

★

The K rate constant found by us for the oxidation of tungsten in CO_2 at 0.187 atm pressure and at different temperatures has been used to fix the activation energy.

The results obtained are represented on figure 9.

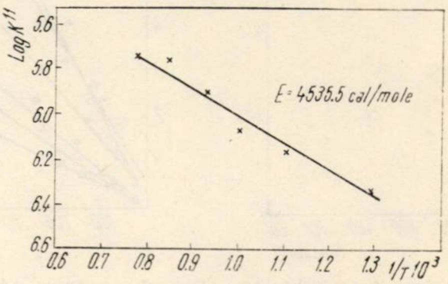


Fig. 9. – Plot log K'' *vs.* $1/T.10^3$.

The activation energy at 500 to 1000° temperatures is of 4535.5 cal/mol.

For the entire range of temperatures the metal is covered by oxidation on its whole surface by a protecting layer of oxide.

This layer has not the same composition for all temperatures and possibly, not the same protective power. Diagrams of X-rays have been made for oxides obtained at 900 and 1000° and *d*, (the equidistances between lattices) calculated. The reference data show that the corresponding oxides are WO_3 and $W_{18}O_{49}$.

CONCLUSIONS

The results stated in the present paper show that :

1. The oxidation of tungsten by CO_2 from 500 to 1000° is governed by equilibrium conditions of the systems to which the initial system and $W + CO_2$ have given birth.

2. The oxidation takes place according to the parabolic laws.

3. The values of the rate constant, K'', are lower than those obtained for the oxidation of tungsten in oxygen under the same conditions of temperature and at suitable pressures.

4. The effect of the CO_2 pressure is made apparent by the increase of the oxidation rate with the pressure.

5. The colour of the oxide layer obtained from 500 to 900° changes from yellow to brown, and that of the oxide obtained at 1000° from yellow to violet.

6. The rate constants, K'', found by us for the oxidation at a CO_2 pressure of 0.187 atm have been used to determine the variation of log K'' with $1/T$ and of the activation energy.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 783 – 790 (1966)

ÜBER DEN THERMISCHEN ABBAU VON POLYOXYMETHYLENEN. I

DER THERMOXYDATIVE ABBAU VON POLYOXYMETHYLENDIHYDRAT NACH DER DERIVATOGRAPHISCHEN METHODE

I. A. SCHNEIDER und A. BIRO

vom Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität Jassy

Eingegangen am 7. Dezember 1965

In der vorliegenden Arbeit wird eine kinetische Auswertung der bei dem thermogravimetrischen Abbau von Polyoxymethylendihydrat in Gegenwart von Luft erhaltenen Ergebnisse versucht. Dabei werden zwei verschiedene Prozesse hervorgehoben, der erste mit einer Induktionsperiode, für die die entsprechenden Aktivierungsenergien berechnet werden. Eine Deutung der erhaltenen Werte wird gesucht.

Das Studium der Polyoxymethylene datiert seit den ersten Anfängen der Makromolekülchemie und bildete eine ständige Beschäftigung der Staudingerschen Schule. [1] Durch Polymerisation von Formaldehyd wurden Plaste mit bemerkenswerten Eigenschaften erhalten, die aber wenig temperaturbeständig waren und sich schon in der Nähe ihres Schmelzpunktes (150—180°) unter Abgabe von monomerem gasförmigem Formaldehyd zersetzten. Gerade aus diesem Grunde erstarb das Interesse an Polyformaldehyd, bis es vor kurzem der amerikanischen Firma Du Pont gelang ein brauchbares Produkt unter dem Namen Delrin auf den Markt zu bringen. Diese Tatsache bewirkte eine Wiederaufnahme der Untersuchungen über Formaldehydpolymerisation und zum Teil auch Studien über die thermische Stabilität von Polyoxymethylenen, deren Ergebnisse zum Großteil in der Patentliteratur festgelegt sind.

Ein erstes ausführliches kinetisches Studium des Abbaues von Polyoxymethylen unter isothermen Bedingungen wurde von W. Kern und H. Cherdron [2] ausgeführt, die zum erstenmal hervorhoben, daß beim thermischen Abbau an Luft gleichzeitig folgende Prozesse verlaufen: Depolymerisation vom Kettenende her ($E_a = 10$ Kcal/Mol), autoxydative Spaltung ($E_a = 14{,}5$ Kcal/Mol) und thermische Degradation ($E_a = 28$ Kcal/Mol), wobei letztere mit einer verhältnismäßig geringen Aktivierungsenergie im Vergleich zu anderen Polymeren verläuft. Es folgen eine Reihe von kinetischen Untersuchungen unter isothermen Bedingungen, von denen die Arbeiten von N. S. Enikolopian u. Mitarb. [3] zu erwähnen wären, die sich mit der thermischen und thermoxydativen Destruktion von Polyoxymethylenen befassen, wobei gezeigt wird, daß die Aktivierungsenergie von der Probenmenge abhängt und sich zwischen 13—17 Kcal/Mol bewegt, jedoch kann kaum von einem der Tatsache entsprechenden Wert die Rede sein. Unter Berücksichtigung der Wärmeübertragungserscheinungen, die während des thermischen Abbaues von Polyoxymethylen auftreten, wird gezeigt, daß die tatsächliche Aktivierungsenergie wahrscheinlich das Doppelte beträgt (26—34 Kcal/Mol). Gleichzeitig werden die möglichen Radikalreaktionen in Gegenwart und Abwesenheit von Sauerstoff besprochen.

---

[1] H. Staudinger und W. Kern, in H. Staudinger „Die hochmolekularen organischen Verbindungen", Springer-Verlag, Berlin, 1932.

[2] W. Kern und H. Cherdron, *Makromol. Chem.*, **40**, 101 (1960).

In ihren Arbeiten über die thermische Destruktion von Polyformaldehyd unter isothermen Bedingungen, bringen M. B. Neiman u. Mitarb. [4] verschiedene experimentelle Beweise für einen radikalischen Mechanismus des Prozesses und unterstreichen die mögliche Verwendung eines Derivatographen, ohne aber die erhaltenen Ergebnisse auszuwerten.

Z. Sobiezervski und M. Wajnryb [5] berichten für die Aktivierungsenergie der Depolymerisation von Polyoxymethylen unter isothermen Bedingungen einen, dem von W. Kern angefürten ähnlichen Wert, wogegen S. Yamaguchi, T. Nomura, Y. Hurano und T. Imito [6] für den isothermen Abbau nach der Fließmethode $E_a = 27{,}1$ Kcal/Mol angeben.

Ein erstes ausführliches thermogravimetrisches Studium von Polyoxymethylenen unter thermischen und thermo-oxydativen Bedingungen wurde von S. Igaraski, I. Mita und H. Kambe [7] ausgeführt, die das Vorhandensein von zwei Stufen während des Abbaues hervorheben und durch UR-Messungen festlegen, daß im Laufe der ersten Stufe die Anzahl der $\rangle C{=}O$-Gruppen bedeutend ansteigt, unter welchen Bedingungen immer die Reaktion ausgeführt wird.

In allen erwähnten Arbeiten wird der stabilisierende Einfluß unterstrichen, der durch Substitution der endständigen —OH-Gruppen im Polyoxymethylendihydrat erreicht wird.

In vorliegender Arbeit wird eine erste kinetische Auswertung der beim thermoxydativen Abbau von Polyoxymethylendihydrat erhaltenen Derivatogramme versucht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Der thermoxydative Abbau von Polyoxymethylendihydrat wurde nach der thermogravimetrischen Methode an einem Derivatographen Typ Erdey, Paulik und Paulik mit Photoregistrierung verfolgt. Die Probenmenge betrug 20 mg bzw. 50 mg, wobei ein Polyoxymethylendihydrat „Chimigaz"-Mediaş ($[\eta] = 1{,}88$ in Dimethylformamid bei 150°) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 316 000 verwendet wurde.

---

[3] N. S. Enikolopian und Mitarb., *Vysokomol. Soedineniya*, **4**, 869 (1962); **5**, 161, 986, 1135 (1963); **6**, 1926 (1964); *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **150**, 309 (1963); *J. Polymer. Sci.*, **58**, 1301 (1962); Arbeiten d. Kongr. für makromol. Chem. IUPAC, Prag 1965, I/9c, P268.

[4] M. B. Neiman und Mitarb., *Plasticheskie Massy*, **7**, 11 (1962); *Vysokomol. Soedineniya*, **5**, 644 (1963); *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **154**, 631 (1964).

[5] Z. Sobiezervski und M. Wajnryb, *Plaste u. Kautschuk*, **1965**, 230.

[6] S. Yamaguchi, T. Nomura, Y. Hurano und I. Imito, *Kogyo Kagaku Zasski City Univ. Osaka*, **67**, 1293 (1964) nach *Chem. Abstr.*, **59**, 8894c (1965).

[7] S. Igaraski, I. Mita und H. Kambe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1160 (1964).

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß sich beim thermoxydativen Abbau von Polyoxymethylen praktisch nur monomeres Formaldehyd bildet [3] (über 98% im Vergleich zum abgebauten Polyoxymethylen) und daß der Sauerstoff die Reaktion höchstens anregt, da unter den Reaktionsprodukten kaum sauerstoffhaltige Substanzen gefunden wurden (vor allem konnten keine Peroxyde analytisch festgelegt werden [4]), d.h. daß die Reaktion keine oxydative Richtung aufweist [3] und somit keine bedeutende Gewichtszunahme des Polymers während des Abbaues zu erwarten ist, wurde vorausgesetzt, daß zur Auswertung der erhaltenen Derivatogramme die Methode von E. S. Freeman und B. Caroll [8] angewendet werden kann.

Dazu nehmen wir nach N. S. Enikolopian und Mitarb. [9] an, daß das sich abbauende Polymer aus 2 bis N monomeren Einheiten besteht und ein mittleres Molekulargewicht gleich $\overline{P}^0$ besitzt.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß (N-1) die Anzahl der Bindungen zwischen den meren Einheiten darstellt die gespalten werden können, kann die Abbaugeschwindigkeit der P_N Polymere mit höchstem Polymerisationsgrad (d.h. aus N monomeren Einheiten bestehend) durch den Ausdruck

$$-\frac{\mathrm{d}P_N}{\mathrm{d}t} = k(N-1)\,P_N \qquad (1)$$

wiedergegeben werden, wo k die monomolekulare Gleichgewichtskonstante der Bindungsspaltung darstellt.

Bei der Berechnung der Abbaugeschwindigkeit von Polymeren mit geringerem Polymerisationsgrad muß berücksichtigt werden, daß sich diese während der Reaktion aus Polymeren höheren Polymerisationsgrades unter Aufspaltung einer bestimmten Bindung bilden können. Somit wird die Reaktionsgeschwindigkeit für den Abbau eines Polymeren beliebigen Polymerisationsgrades :

$$-\frac{\mathrm{d}P_i}{\mathrm{d}t} = k(i-1)\,P_i - k\sum_{j=i+1}^{N} P_j \qquad i = 2,3,\cdots,N-1,N \qquad (2)$$

Bei Anwendung dieser Gleichung auf alle im Ausgangspolymeren enthaltenen Polymere verschiedenen Polymerisationsgrades, ergibt sich für die Abbaugeschwindigkeit des ursprünglichen Polymeren

$$-\sum_{i=2}^{N}\frac{\mathrm{d}P_i}{\mathrm{d}t} = \sum_{i=2}^{N} k\,P_i \qquad (3)$$

Die Anzahl der monomeren Einheiten in P_i Polymeren des Polymerisationsgrades i beträgt iP_i. Somit kann der Anteil des während der Reaktion bis zum Zeitpunkt t entwikkelten Monomeren durch die Differenz der monomeren Einheiten im ursprünglichen Polymeren vom mittleren Molekulargewicht $\overline{P}^0$, und dem Polymeren zum Zeitpunkt t, von mittlerem Molekulargewicht $\overline{P}^t$ ausgedrückt werden.

$$\Delta M = \sum_{i=2}^{N} iP_i^0 - \sum_{j=2}^{L} j\,P_j^t \qquad (4)$$

wobei der höchste Polymerisationsgrad L des Polymeren zur Zeit t mit dem des Anfangspolymeren (N) nicht übereinstimmen muß.

---

[8] E. S. Freeman und B. Caroll, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).

[9] N. S. Enikolopian und Mitarb., *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **150**, 1580 (1963).

Damit wird aber der Umsetzungsgrad des ursprünglichen Polymeren gleich

$$\alpha_t = \frac{\Delta M}{\sum\limits_{i=2}^{N} i P_i^0} = 1 - \frac{\sum\limits_{j=2}^{L} j P_j^t}{\sum\limits_{i=2}^{N} i P_i^0} \tag{5}$$

Bei Verwendung der Bezeichnungen von E. S. Freeman und B. Caroll[8] verstehen wir unter W_∞ das ursprüngliche Gewicht des Polymeren (in *g*) und W_r das Gewicht des zum Zeitpunkt *t* noch vorhandenen Polymeren. Unter dieser Voraussetzung bedeutet:

$\frac{W_\infty}{M} N_A = \sum\limits_{i=2}^{N} i P_i^0$ die Anzahl der monomeren Einheiten im Ausgangspolymeren, und

$\frac{W_r}{M} N_A = \sum\limits_{j=2}^{L} j P_j^t$ die im Polymeren zum Zeitpunkt *t*, wo *M* das Molekulargewicht des Monomeren und N_A die Avogadrosche Zahl bedeuten.

Unter dieser Voraussetzung wird (5)

$$\alpha_t = 1 - \frac{\frac{W_r}{M} N_A}{\frac{W_\infty}{M} N_A} = \frac{W_\infty - W_r}{W_\infty} \tag{6}$$

Wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Änderung des Umsetzungsgrades ausgedrückt, so ergibt sich

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{\text{ef}} (1 - \alpha)^n \tag{7}$$

wo *n* die Reaktionsordnung und k_{ef} die tatsächliche Geschwindigkeitskonstante darstellen.

Wird die Differenz $W_\infty - W_r = W$, Gewichtsanteil des zum Zeitpunkt *t* umgesetzten Polymeren bezeichnet, und die sich unmittelbar aus den TG-Kurven der Gewichtsabnahme ableiten lassen, wird

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{W_\infty} \frac{d(W_\infty - W_r)}{dt} = \frac{1}{W_\infty} \frac{dW}{dt}$$

und

$$(1 - \alpha) = \left(1 - \frac{W_\infty - W_r}{W_\infty}\right) = \frac{W_r}{W_\infty} \tag{8}$$

Der Wert $\frac{dW}{dt}$ ist auch direkt aus den DTG-Kurven der Derivatogramme zugänglich.

Unter der gleichzeitigen Annahme, daß die Geschwindigkeitskonstante k_{ef} die Arrheniussche Gleichung

$$k_{\text{ef}} = A \exp\left(-E_{A/RT}\right) \tag{9}$$

befolgt, wird der Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{1}{W_\infty} \frac{dW}{dt} = A \left(\frac{W_r}{W_\infty}\right)^n \exp\left(-E_{A/RT}\right) \tag{10}$$

Durch Logarithmieren und Ableiten in bezug auf die veränderlichen Größen $\frac{dW}{dt}$, W_r und *T* ergibt sich;

$$d \log \frac{dW}{dt} = n \, d \log W_r + \frac{E_A}{2{,}303\, RT^2} \, dT \tag{11}$$

deren Integration zum Ausdruck

$$\frac{\Delta \log \frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}t}}{\Delta \log W_r} = n - \frac{\frac{E_A}{2{,}303\ R}\ \Delta \frac{1}{T}}{\Delta \log W_r} \tag{12}$$

führt, der mit dem von E. S. Freeman und B. Caroll [8] für eine einfache Reaktion vom Typus

$$aA_{\text{fest}} = bB_{\text{gasf}} + cC_{\text{fest}} \tag{13}$$

abgeleiteten identisch ist.

ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN

In den Abbildungen 1—4 sind die beim thermoxydativen Abbau von Polyoxymethylendihydrat zwischen 23—300° bei verschiedenen, 1,15°/Min—13,6°/Min betragenden Aufheizgeschwindigkeiten erhaltene Derivatogramme wiedergegeben.

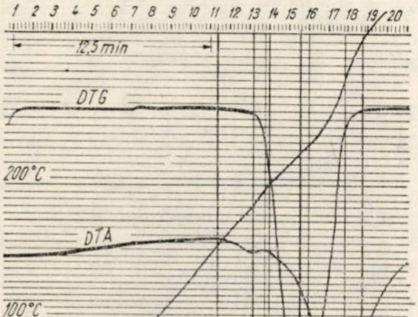


Abb. 1. — Thermoxydativer Abbau von Polyoxymethylendihydrat, Aufheizungsgeschwindigkeit 13,6°C/Min.

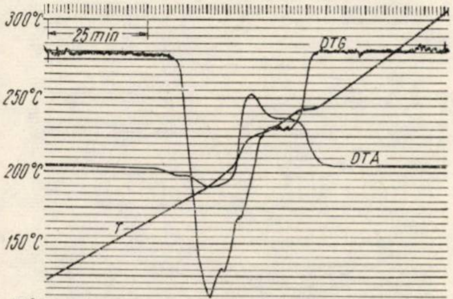


Abb. 2. — Thermoxydativer Abbau von Polyoxymethylendihydrat, Aufheizungsgeschwindigkeit 1,68°C/Min.

Wie ersichtlich, tritt die schon von S. Igaraski und Mitarb.[7] erwähnte zweite Stufe umso deutlicher hervor, je geringer die Aufheizgeschwindigkeit ist. Gleichzeitig werden die Temperaturbereiche der beiden Prozesse bestätigt (175—210° und 216—250°).

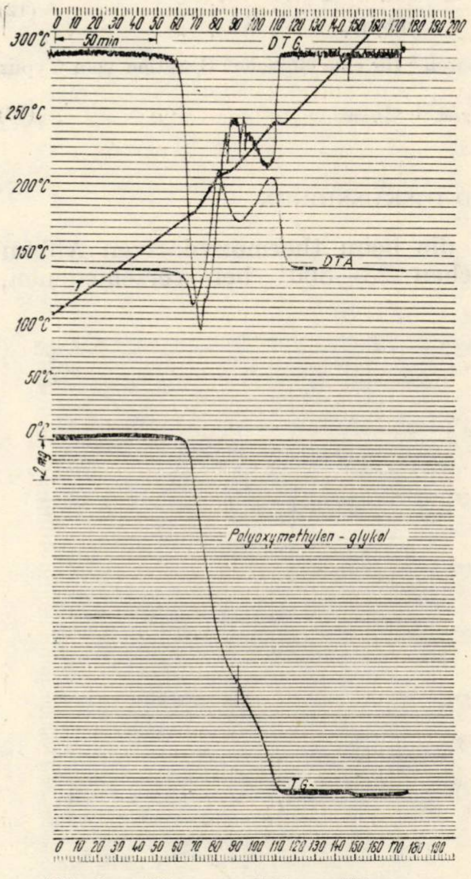


Abb. 3. — Thermoxydativer Abbau von Polyoxymethylendihydrat, Aufheizungsgeschwindigkeit 1,15°C/Min.

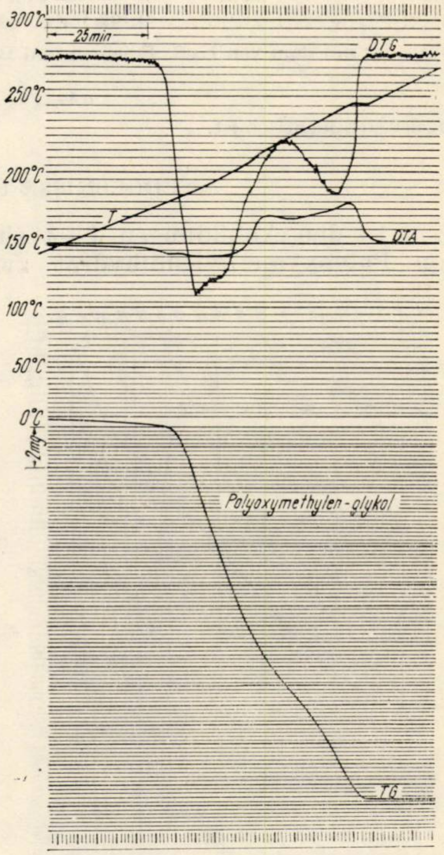
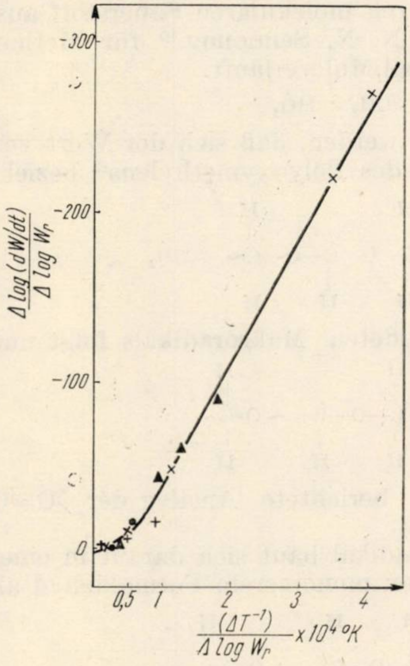


Abb. 4. — Thermoxydativer Abbau von Polyoxymethylendihydrat, Aufheizungsgeschwindigkeit 1,15°C/Min, Registriergeschwindigkeit verdoppelt.

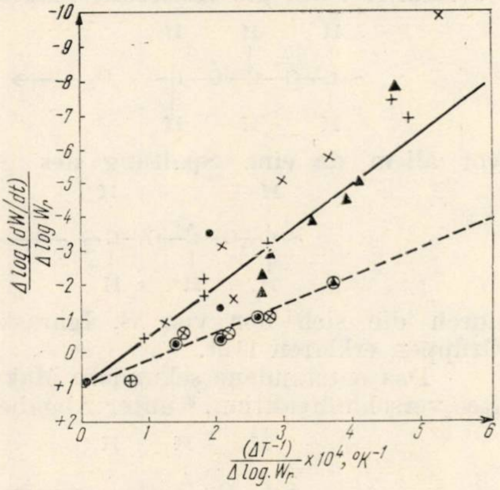
Unter Anwendung der Freeman-Carollschen Methode zur kinetischen Auswertung der Derivatogramme, wurden die in Abb. 5—7 dargestellten Kurven erhalten.

In Abbildung 5 ist die in den Koordinaten $\frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \log W_r}$ und $\frac{\Delta \log\left(\frac{dW}{dt}\right)}{\Delta \log W_r}$ erhaltene Kurve für die kinetische Auswertung der ersten Abbaustufe dargestellt. Die Tatsache, daß anstelle einer der Gleichung 12 entsprechenden Geraden eine Kurve erhalten wurde, weist darauf hin, daß wir es mit einer Radikalreaktion mit Induktionsperiode zu tun haben. Der beobachtete Abfall der Aktivierungsenergie ist typisch für so einen Prozeß.

In Abbildung 6 wird unter Benützung derselben Koordinaten der letzte Teil der Kurve aus Abbildung 5 vergrößert dargestellt. Die umkreisten Punkte beziehen sich auf den mit größter Geschwindigkeit ablaufenden Teil der ersten Stufe. Die entsprechende Gerade ergibt eine Aktivierungsenergie $E_a = 36{,}8$ Kcal/Mol, die mit den von W. Kern und H. Cherdron für den thermischen Abbau (28 Kcal/Mol), von N. S. Enikolopian und

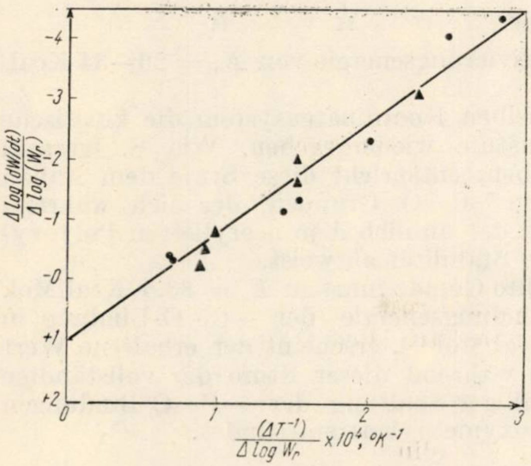


← Abb. 5. — Thermoxydativer Abbau von Polyoxymethylendihydrat, 1. Stufe Aufheizungsgeschwindigkeit + 13,6°C/Min ; × 1,68°C/Min ; ▲ 1,15°C/Min.



↑

Abb. 6. — Thermoxydativer Abbau von Polyoxymethylendihydrat, 1. Stufe Aufheizungsgeschwindigkeit + 13,6°C/Min ; × 1,68°C/Min ; ● 1,15°C/Min.



← Abb. 7. — Thermoxydativer Abbau von Polyoxymethylendihydrat, 2. Stufe Aufheizungsgeschwindigkeit 1,15°C/Min.

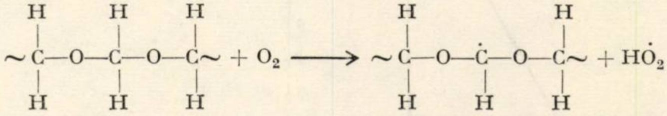
Mitarb. für den thermoxydativen Abbau unter isothermen Bedingungen (26—34 Kcal/Mol) und von S. Yamaguchi und Mitarb. für den isothermen Abbau in Fließbedingungen (27,1 Kcal/Mol) angegebenen Werten zufriedenstellend übereinstimmt.

Die zweite Gerade bezieht sich auf die Anfangsgeschwindigkeit (während der Induktionsperiode) und führt zu $E_a = 68{,}9$ Kcal/Mol.

Dieser Wert erscheint für einen durch molekularen Sauerstoff ausgelösten Prozeß annehmbar, der nach N. N. Semionov[10] für Methan mit einer Aktivierungsenergie von 55 Kcal/Mol verläuft.

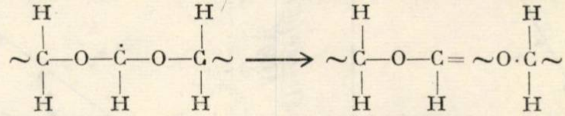
$$CH_4 + O_2 \longrightarrow \cdot CH_3 + H\dot{O}_2$$

Durch Analogie kann angenommen werden, daß sich der Wert von 69 Kcal/Mol auf die Initierungsreaktion des Polyoxymethylens[3] bezieht



$$\sim\underset{H}{\overset{H}{C}}-O-\underset{H}{\overset{H}{C}}-O-\underset{H}{\overset{H}{C}}\sim + O_2 \longrightarrow \sim\underset{H}{\overset{H}{C}}-O-\underset{H}{\overset{.}{C}}-O-\underset{H}{\overset{H}{C}}\sim + H\dot{O}_2$$

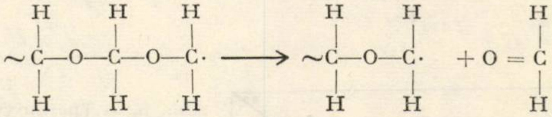
vor allem da eine Spaltung des gebildeten Makroradikals folgt und



$$\sim\underset{H}{\overset{H}{C}}-O-\underset{H}{\overset{.}{C}}-O-\underset{H}{\overset{H}{C}}\sim \longrightarrow \sim\underset{H}{\overset{H}{C}}-O-\underset{H}{C}= \sim O\cdot\underset{H}{\overset{H}{C}}\sim$$

durch die sich der von S. Igaraski[7] berichtete Anstieg der $>C{=}O$ Gruppen erklären läßt.

Das entstandene sekundäre Makroradikal baut sich darauf in einer Reißverschlußreaktion,[3] unter Abgabe von monomerem Formaldehyd ab



$$\sim\underset{H}{\overset{H}{C}}-O-\underset{H}{\overset{H}{C}}-O-\underset{H}{\overset{H}{C}}\cdot \longrightarrow \sim\underset{H}{\overset{H}{C}}-O-\underset{H}{\overset{H}{C}}\cdot \quad + O=\underset{H}{\overset{H}{C}}$$

und die anscheinend mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 26-34$ Kcal/Mol verläuft.

In Abbildung 7 wird im selben Koordinatensystem die kinetische Auswertung der zweiten Abbaustufe wiedergegeben. Wie S. Igaraski und Mitarbeiter[7] angedeutet haben, entspricht diese Stufe dem Abbau des Polymeren mit endständigen $>C{=}O$ Gruppen, der sich während der ersten Stufe gebildet hat und der ähnlich dem acetylierten Polyoxymethylen eine größere thermische Stabilität aufweist.

Die in Abbildung 7 dargestellte Gerade führt zu $E_a = 83{,}5$ Kcal/Mol. Unter Berücksichtigung der Bindungsenergie der —C—O-Bindung in organischen Verbindungen (75 Kcal/Mol[11]), erscheint der erhaltene Wert annehmbar und deutet an, daß während dieser Stufe der vollständige Abbau des Polymeren unter zufälliger Spaltung der —C—O-Bindungen der Makromolekülkette des Polyoxymethylens stattfindet.

---

[10] N. N. Semionov, „O nekatorykh problemakh khim. Kinetiki..." Izd. Akad. Nauk. SSSR, Moskau, 1958.

[11] F. Paulik und J. Paulik „Termoanalizis", Musz. Könyv. Budapest, 1963.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 791–803 (1966)

THE OXIDATION OF METALS AT HIGH TEMPERATURES. KINETICS OF OXIDE FILM GROWTH ON METAL

D. CISMARU and N. BONCIOCAT

Centre of Physical Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania

Received December 30, 1965

The ideal phenomenon of the surface oxidation reactions is examined and the systems of equations at the boundary conditions are established for the charged particles diffusion.

In certain simplifying assumptions an exponential law is deduced for the positive holes and the cationic vacancies concentrations in the initial portion of the charged surface layer :

$$C_{\oplus}(\xi) = C_{\oplus}(0) \exp\left(\frac{b_1}{\alpha_0}\xi\right)$$

$$C_{\square}(\xi) = C_{\square}(0) \exp\left(\frac{b_1}{2\alpha_0}\xi\right)$$

where $C_{\oplus}(\xi)$, $C_{\square}(\xi)$ represent the positive holes, and the cationic vacancies concentration for a layer thickness ξ, and $C_{\oplus}(0)$, $C_{\square}(0)$ the positive holes and the cationic vacancies concentration at $\xi = 0$.

The ratio $\frac{b_1}{\alpha_0}$ is expressed by :

$$\frac{b_1}{\alpha_0} = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon k T}(2\ z_{\square} - 1) \cdot z_{\square} C_{\oplus}(0) \cdot C_{\square}(0) \cdot D_{\oplus}\, j_{\oplus}^{-1}$$

where :

e = elementary charge value ; k = Boltzmann constant
ε = dielectric constant ; $z_{\square}$ = the cationic vacancy valence
$j_{\oplus}$ = the positive holes flux ; $D_{\oplus}$ = diffusion coefficient.

I. INTRODUCTION

From the kinetic standpoint the mechanism of the growth of oxide protection layer on metals can be expressed best by the parabolic law at high temperatures, and by the law of logarithmic or *N*th root-type at lower temperatures for films of limited thickness.

The parabolic growth law of film is based on Fick's diffusion law of the uncharged particles or neutral pairs. In order to explain the logarithmic law, other processes have been suggested, such as the electron tunnelling effect, the nuclear processes, the adsorption kinetics, the space charges and the variation of the concentration with the film thickness, etc., but none of them has been experimentally ascertained. The study of the mechanism of oxide protection film at high temperatures, according to the parabolic oxidation law, has equally made the object of several studies.[1-5] The theoretical basis of these laws was established by Wagner.[6]

Wagner's theory is based on the hypothesis that the growth of the film thickness is due to the diffusion of particles through the oxide film as a primary mechanism of transport, but that the migrating particles are ions and electrons and neither atoms nor neutral molecules.

On the basis of this last assertion Fick's law would become inapplicable since the charged particles give rise to an electric field which alters the transport process in comparison with that of the uncharged particles.

Wagner considers that each volume element of the oxide film is electrically neutral and tries to give for the phenomenon a thermodynamical explanation based on experimental data. Hoar and Price[7] on the one hand, and Jost[8] on the other hand, try to give another explanation for the parabolic growth of the oxide protection film, based upon Ohm's law by assuming that the free energy resulting from the chemical reaction at the film interface produces an electromotive force capable of transporting the bulk of the charged particles. No difference whatever is made between the free energy resulting from the concentration variation along the particle migrating direction (concentration gradient) and the high enough free energy released by the chemical reaction at the interface.

Even with these explanations, one cannot have a good image of the film growth by the diffusion of the charged particles.

Mott[9] and then Mott and Cabrera[10] put forward two hypotheses trying to explain the logarithmic growth. In the first one, Mott assumes that the growth rate of the oxide layer is limited only by the ion diffusion as long as the electrons get easly through the oxide film owing to the tunnelling effect. Beyond a certain film thickness value which limits the tunnelling current, the growth rate of the oxide layer diminishes.

---

[1] O. Kubaschewschi and B. E. Hopkins, "Oxidation of Metals and Alloys", Butterworths Scientific Publications, London 1953, p. 118.

[2] K. Hauffe, "Reaktionen in und an festen Stoffen", Springer-Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1955, p. 425.

[3] B. T. Grimley, "Chemistry of the Solid State", Butterworths Scientific Publications, London, 1955, p. 336.

[4] J. Bénard, "Oxydation des Metaux", vol. 1, Gauthier-Villars et Cie Editeur-Imprimeur-Libraire, 1962, p. 216.

[5] K. Hauffe, "Reaktionen in und an festen Stoffen", Springer-Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1955, p. 547—571.

[6] C. Wagner, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **21**, 25 (1953); **32**, 440 (1936); **37**, 148, 155 (1937); **40**, 197, 455 (1938); K. Hauffe, "Reaktionen in und an festen Stoffen", Springer-Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1955, p. 425.

[7] P. T. Hoar and E. L. Price, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 867 (1938).

[8] W. Jost, "Diffusion in Solids, Liquids, Gases", Academic Press Inc. Publishers, New York, 1960, p. 380.

[9] F. N. Mott, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 1175 (1939); **39**, 488 (1939); **43**, 431 (1947).

[10] M. Cabrera and F. N. Mott, *Reports Progr. Phys.*, **12**, 176 (1948—1949).

This process limits the film thickness to about 50 Å. The second hypothesis, known as the theory of Mott-Cabrera, assumes that the ionic transport through the film is due to the electric field produced by the electrons getting through the oxide film either by thermoionic emission or by the tunnelling effect.

At the oxide-gas interface, the adsorbed gas becomes ionized, while within the oxide film we obtain a steady — state thickness-dependent electric field. However, this theory does not clearly account for some experimental facts concerning the oxidation kinetics of certain metals (e.g. copper) at not too high temperatures.

Several authors, have tried lately, in several papers, [11-15] based on macroscopic considerations, to explain the oxidation kinetics by taking into account the interfacial processes, the diffusion of some charged species through the homogeneous oxide layer, as well as the electric field they set up. In this case, processes as tunnelling are implicitely included in the general process.

Hereafter, we shall try to bring our contribution to the solution of the problem by examining the determination of both the oxidation boundary conditions, i.e. the interfacial reactions, and of the charged species diffusion through the oxide layer. In this paper our considerations will be restricted to the dependence of the oxidation speed on the interfacial reactions, namely to the reactions occurring at the gas-oxide interface.

We shall not consider in this paper, the gas preoxidation phenomenon, that initially rules the oxidation process, since it does not prejudice the subsequent phenomena. Like Hauffe,[5] we shall assume that the interfacial reactions do intervene into the oxidation rate determination, chiefly at moderately high and low temperatures, and that at high temperatures their influence may be neglected; indeed the process is then determined by the stationary state of the charged species diffusion.

2. DEVELOPING AND SOLVING OF THE PROBLEM

Let us consider a layer of type p semiconducting oxide with positive $\oplus$ holes and cationic vacancies in contact with the oxygen. As a result of the oxygen chemical adsorption on the semiconducting oxide surface, the latter will grow richer in positive holes within an interfacial layer, that will thus appear as positively charged according to equation :

$$\frac{1}{2}\,\mathrm{O}_2^{(g)} \rightleftarrows \mathrm{O}^{-(a)} + \oplus^{(i)} \tag{1}$$

where a denotes an adsorbed layer, and i an interfacial layer. The charge volume density $\rho(\xi)$ in these superficial layers at the distance ξ from the oxide-gas surface will then be :

$$\rho(\xi) = e\,[C_{\oplus}(\xi) - z_{\square}C_{\square}(\xi)] \tag{2}$$

---

[11] A. T. Fromhold, Jr., *J. Phys. and Chem. Solids*, **24**, 1081 (1939).

[12] A. T. Fromhold, Jr., *Nature*, **200**, 559 (1963) ; *J. Chem. Phys.*, **38**, 282 (1963).

[13] A. T. Fromhold, Jr., *Bull. Amer. et Phys. Soc.*, **9**, 111 (1964).

[14] A. T. Fromhold, Jr., *J. Chem. Phys.*, **40**, 3335 (1964).

[15] A. T. Fromhold, Jr., *J. Chem. Phys.*, **41**, 509 (1964).

where e denotes the elementary charge absolute value, $C_\oplus$ and $C_\square$ the numbers of the positive holes, respectively cationic vacancies by cmc and $z_\square$ the vacancy valence.

Let us denote by $\Phi(\xi)$ the electric potential at the level of the (ξ) section of the superficial layer. If we choose the potential "zero" value in the middle of the oxide film $(\xi = \infty)$, the condition of the electrochemical equilibrium (the electrochemical potentials equality), applied to the positive holes in sections, $\xi = \xi$; $\xi = \infty$ will give:

$$\mu^\circ + kT \ln C_\oplus(\xi) + e\Phi(\xi) = \mu^\circ + kT \ln C_\oplus(\infty) \tag{3}$$

where μ° is the standard electrochemical potential.

From relation (3) there results:

$$C_\oplus(\xi) = C_\oplus(\infty) \exp\left[-\frac{e\,\Phi(\xi)}{kT}\right] \tag{4}$$

Likewise, in the case of cationic vacancies we shall have:

$$C_\square(\xi) = C_\square(\infty) \exp\left[\frac{z_\square e\,\Phi(\xi)}{kT}\right] \tag{5}$$

In these relations, $\Phi(\xi)$ is negative (since $z_\square$ is positive). On the other hand, from the electric neutrality condition in the middle of the layer $(\xi = \infty)$ we have:

$$C_\oplus(\infty) = z_\square\, C_\square(\infty) \tag{6}$$

Therefore, from relations (4), (5), and (6), there results:

$$C_\square(\xi) = C_\square(\infty)\cdot C_\oplus^{z_\square}(\infty)\cdot C_\oplus^{-z_\square}(\xi) \tag{7}$$

Evidently formulae (3), (4), (5), (6) and (7) are valid only in the absence of the holes or cationic vacancies migration through the oxide film. They give the distribution of these holes and cationic vacancies in an oxide layer of constant thickness, in an electrochemical equilibrium.

As concerns the holes and vacancies migration through the oxide layer, according to Hauffe's hypotheses, [5] there are two zones along the oxide layer: the positively superficial layer and the quasineutral Wagner's zone. We shall assume that the migration through the Wagner layer leads to the parabolic growth law of the oxide layer thickness as a function of time.

The holes and cationic vacancies migration through the superficial layer proceeds however towards the electrochemical potential decrease.

If we denote by B_i the mobility of a species i ion, by $C_i(\xi)$ the number of the species i particles per cmc, and by grad $\eta_i(\xi)$ the species i electrochemical gradient, the flux $\overset{\circ}{j}_i(\xi)$ of the species i particles will be:

$$\overset{\circ}{j}_i(\xi) = - B_i C_i(\xi)\ \mathrm{grad}\ \eta_i(\xi) \tag{8}$$

By using Einstein's relation:

$$B_i = D_i/RT \tag{9}$$

where D_i is the diffusion coefficients we can write:

$$\mathring{j}_i(\xi) = -\frac{D_i}{RT} C_i(\xi) \operatorname{grad} \eta_i(\xi) \tag{10}$$

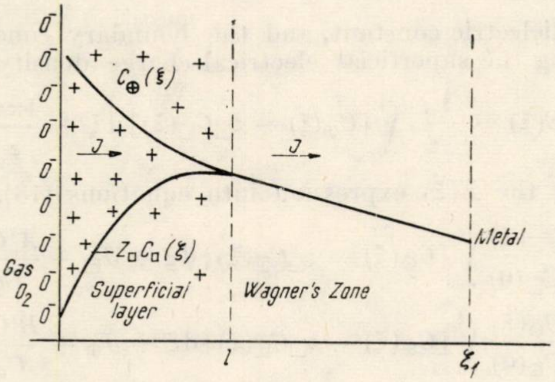


Fig. 1

By taking into account the expression of the electrochemical potential gradient, we have:

$$\operatorname{grad} \eta_i(\xi) = \operatorname{grad} \mu_i + N z_i e \operatorname{grad} \Phi(\xi) \tag{11}$$

where μ_i is the chemical potential, or else:

$$\operatorname{grad} \eta_i(\xi) = \frac{RT}{C_i(\xi)} \cdot \frac{\mathrm{d}C_i(\xi)}{\mathrm{d}\xi} - N z_i e E(\xi) \tag{11'}$$

where $E(\xi)$ denotes the electric field value in the section under consideration. By introducing relation (11′) into (10) and by effecting the calculations, we obtain:

$$j_i(\xi) = -D_i \left[\frac{\mathrm{d}C_i(\xi)}{\mathrm{d}\xi} - \frac{C_i(\xi) z_i e E(\xi)}{kT} \right] \tag{12}$$

For the cationic vacancy $z_i = -z_\Box$ while for the positive holes $z_i = 1$. The migration equations for the cationic vacancies respectively positive holes, will be:

$$\begin{aligned} j_\Box(\xi) &= -D_\Box \left[\frac{\mathrm{d}C_\Box(\xi)}{\mathrm{d}\xi} + z_\Box C_\Box(\xi) \frac{e}{kT} E(\xi) \right] \\ j_\oplus(\xi) &= -D_\oplus \left[\frac{\mathrm{d}C_\oplus(\xi)}{\mathrm{d}\xi} - C_\oplus(\xi) \frac{e}{kT} E(\xi) \right] \end{aligned} \tag{13}$$

These equations are identical to those established by Hauffe. In a first approximation we shall consider that the matter flux has to be non-divergent and, therefore we have to impose an additional condition:

$$z_\Box j_\Box = j_\oplus = \text{const.} \tag{14}$$

When solving equations (13) we shall take into account equation (2), equation $E = -\operatorname{grad} \Phi(\xi)$, Poisson's equation:

$$\frac{\mathrm{d}^2 \Phi(\xi)}{\mathrm{d}\xi^2} = -\frac{4\pi \rho(\xi)}{\varepsilon} \tag{15}$$

where ε is the dielectric constant, and the boundary condition: $E|_{\xi=0} = 4\pi\sigma/\varepsilon$, σ being the superficial electrical charge density (O^-) therefore

$$E(\xi) = \frac{4\pi}{\varepsilon}\int_0^{\xi} [C_{\oplus}(\xi) - z_{\square}C_{\square}(\xi)]\,\mathrm{d}\xi + \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon} \tag{16}$$

By substituting the $E(\xi)$ expression into equations (13), we obtain:

$$\begin{aligned} &\frac{\mathrm{d}C_{\square}(\xi)}{\mathrm{d}\xi} + A\,\frac{C_{\square}(\xi)}{C_{\square}(0)}\int_0^{\xi} [C_{\oplus}(\xi) - z_{\square}C_{\square}(\xi)]\,\mathrm{d}\xi + J_{\square} + \frac{A'C_{\square}(\xi)}{C_{\square}(0)} = 0 \\ &\frac{\mathrm{d}C_{\oplus}(\xi)}{\mathrm{d}\xi} + B\,\frac{C_{\oplus}(\xi)}{C_{\oplus}(0)}\int_0^{\xi} [C_{\oplus}(\xi) - z_{\square}C_{\square}(\xi)]\,\mathrm{d}\xi + J_{\oplus} + \frac{B'C_{\oplus}(\xi)}{C_{\oplus}(0)} = 0 \end{aligned} \tag{17}$$

where

$$\begin{aligned} A &= \frac{4\pi e^2 z_{\square}}{\varepsilon kT}\cdot C_{\square}(0)\,;\ J_{\square} = \frac{j_{\square}}{D_{\square}}\,;\ A' = \frac{4\pi e\sigma z_{\square}}{\varepsilon k\, T}\,C_{\square}(0) \\ B &= -\frac{4\pi e^2}{\varepsilon kT}\cdot C_{\oplus}(0)\,;\ J_{\oplus} = \frac{j_{\oplus}}{D_{\oplus}}\,;\ B' = -\frac{4\pi e\sigma}{\varepsilon k\, T}\,C_{\oplus}(0) \end{aligned} \tag{17$'$}$$

The integral-differential equations (17) and (17′) are thus transformed as to obtain the concentration equations of the following type:

$$\begin{aligned} C_{\oplus}(\xi) &= C_{\oplus}(0)\exp\ [-\psi(\xi)] \\ C_{\square}(\xi) &= C_{\square}(0)\exp\ [-\chi(\xi)] \end{aligned} \tag{18}$$

with the boundary condition

$$\psi(0) = \chi(0) = 0 \tag{19}$$

By introducing expressions (18) into (17), we obtain

$$\begin{aligned} &\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}\xi} - \frac{A}{C_{\square}(0)}\int_0^{\xi} [C_{\oplus}(\xi) - z_{\square}C_{\square}(\xi)]\,\mathrm{d}\xi - \frac{J_{\square}}{C_{\square}(0)}\cdot\exp(\chi) - \frac{A'}{C_{\square}(0)} = 0 \\ &\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\xi} - \frac{B}{C_{\oplus}(0)}\int_0^{\xi} [C_{\oplus}(\xi) - z_{\square}C_{\square}(\xi)]\,\mathrm{d}\xi - \frac{J_{\oplus}}{C_{\oplus}(0)}\exp\cdot(\psi) - \frac{B'}{C_{\oplus}(0)} = 0 \end{aligned} \tag{20}$$

The derivatives with regard to expressions (20) lead to

$$\begin{aligned} &\frac{\mathrm{d}^2\chi}{\mathrm{d}\xi^2} - \frac{A}{C_{\square}(0)}\,[C_{\oplus}(\xi) - z_{\square}C_{\square}(\xi)] - \frac{J_{\square}}{C_{\square}(0)}\cdot\exp(\chi)\cdot\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}\xi} = 0 \\ &\frac{\mathrm{d}^2\chi}{\mathrm{d}\xi^2} - \frac{B}{C_{\oplus}(0)}\,[C_{\oplus}(\xi) - z_{\square}C_{\oplus}(0)] - \frac{J_{\oplus}}{C_{\oplus}(0)}\cdot\exp(\psi)\cdot\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\xi} = 0 \end{aligned} \tag{21}$$

The system of equations (21) constitutes a system of ordinary differential equations in the functions ψ an χ which, with the help of the notation

$$y_1 = \psi\,;\; y_2 = \frac{\mathrm{d}y_1}{\mathrm{d}\xi} = \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\xi}\,;\; y_3 = \chi\,;\; y_4 = \frac{\mathrm{d}y_3}{\mathrm{d}\xi} = \frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}\xi}$$

can be put into Cauchy's normal form :

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}y_1}{\mathrm{d}\xi} &= y_2 \\
\frac{\mathrm{d}y_2}{\mathrm{d}\xi} &= B\cdot\exp(-y_1) - \frac{Bz_{\square}C_{\square}(0)}{C_{\oplus}(0)}\cdot\exp(-y_3) + \frac{J_{\oplus}}{C_{\oplus}(0)}(\exp y_1)\cdot y_2 \\
\frac{\mathrm{d}y_3}{\mathrm{d}\xi} &= y_4 \\
\frac{\mathrm{d}y_4}{\mathrm{d}\xi} &= \frac{A}{C_{\square}(0)}\cdot C_{\oplus}(0)\cdot\exp(-y_1) - Az_{\square}\cdot\exp(-y_3) + \frac{J_{\square}}{C_{\square}(0)}(\exp y_3)\cdot y_4.
\end{aligned} \tag{22}$$

In order to solve such a system, one has to obtain first, from it, an equation of the 4-th order in one of the above functions (e. g. y_1) of the type :

$$\frac{\mathrm{d}^4y_1}{\mathrm{d}\xi^4} = F\left(\xi, y_1, \frac{\mathrm{d}y_1}{\mathrm{d}\xi}, \frac{\mathrm{d}^2y_1}{\mathrm{d}\xi^2}, \frac{\mathrm{d}^3y_1}{\mathrm{d}\xi^3}\right) \tag{23}$$

equivalent to the above system (22) and determine the general integral for this equation :

$$y_1 = \psi = f(\xi, C_1, C_2, C_3, C_4) \tag{24}$$

$$y_1 = f(\xi, C_1, C_2, C_3, C_4) \text{ once determined}$$

with the help of system (22) of equations, there results also

$$y_3 = \chi = \varphi(\xi, C_1, C_2, C_3, C_4) \tag{25}$$

In this case, it is extremely difficult to obtain equation (23).

The problem of the rigorous solving of the system (21), of equations is therefore practically impossible.

That is why we shall try to solve system (21) of equations by assuming between ψ and χ an interdependence of the following type :

$$\chi(\xi) = \alpha\psi(\xi) \text{ with } \alpha^* < 0, \text{ and constant :} \tag{26}$$

$$\alpha = \chi'(0)/\psi'(0)\,;\; (\psi(\xi) \simeq \psi'(0).\xi\,;\; \chi(\xi) \simeq \chi'(0).\xi\,;\; \xi \text{ is very small}$$

---

[*] Coefficient α is negative because if ξ is growing, the number of the positive holes diminishes, while the number of the cationic vacancies increases. Therefore according to equation (18) $\psi(\xi) > 0$ and consequently $\chi(\xi) < 0$.

If expression (26) is introduced into equations (21), we shall have;

$$\begin{aligned}
&\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2} - \frac{A}{\alpha C_\square(0)}\left[C_\oplus(0)\cdot\exp(-\psi) - z_\square C_\square(0)\exp(-\alpha\psi)\right] - \\
&\qquad - \frac{J_\square}{C_\square(0)}\left[\exp(\alpha\psi)\right]\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\xi} = 0 \\
&\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2} - \frac{B}{C_\oplus(0)}\left[C_\oplus(0)\cdot\exp(-\psi) - z_\square C_\square(0)\cdot\exp(-\alpha\psi)\right] - \\
&\qquad - \frac{J_\oplus}{C_\oplus(0)}\left[\exp(\psi)\right]\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\xi} = 0
\end{aligned} \tag{27}$$

After the substitutions:

$$p = \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\xi};\ \frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2} = p\cdot\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\psi} \tag{28}$$

we obtain:

$$\begin{aligned}
&p\,\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\psi} - \frac{A}{\alpha C_\square(0)}\left[C_\oplus(0)\cdot\exp(-\psi) - z_\square C_\square(0)\cdot\exp(-\alpha\psi)\right] - \\
&\qquad - \frac{J_\square}{C_\square(0)}\left[\exp(\alpha\psi)\right]\cdot p = 0 \\
&p\cdot\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\psi} - \frac{B}{C_\oplus(0)}\left[C_\oplus(0)\cdot\exp(-\psi) - z_\square C_\square(0)\exp(-\alpha\psi)\right] - \\
&\qquad - \frac{J_\oplus}{C_\oplus(0)}\left[\exp(\psi)\right]\cdot p = 0
\end{aligned} \tag{29}$$

it results thereafter

$$\mathrm{d}\xi = \frac{\left[\dfrac{J_\square}{C_\square(0)}\cdot\exp(\alpha\psi) - \dfrac{J_\oplus}{C_\oplus(0)}\exp\psi\right]\cdot\mathrm{d}\psi}{\left[\dfrac{B}{C_\oplus(0)} - \dfrac{A}{\alpha C_\square(0)}\right]\left[C_\oplus(0)\cdot\exp(-\psi) - z_\square C_\square(0)\exp(-\alpha\psi)\right]} \tag{30}$$

Hence by virtue of (17′), we have:

$$\frac{B}{C_\oplus(0)} - \frac{A}{\alpha C_\square(0)} = 0 \qquad \text{for } \alpha = -z_\square$$

and therefore

$$\frac{J_\square}{C_\square(0)}\exp(\alpha\psi) - \frac{J_\oplus}{C_\oplus(0)}\cdot\exp(\psi) = 0 \tag{31}$$

i.e.

$$J_\square = J_\oplus = 0 \tag{31'}$$

Indeed $d\xi \neq 0$ and since $d\psi$ could not vanish (ψ would be constant and consequently $C_{\oplus}(\xi) = \text{const.}$, $C_{\square}(\xi) = \text{const.}$), expression (31) has to vanish. As a matter of fact condition (31′) expresses the equilibrium condition in an oxide film (i.e. no particle migration could occur), while from relations (4) and (5) we deduce that:

$$\alpha = -z_{\square}$$

would necessarily occur.
Indeed, these can be written as follows:

$$C_{\oplus}(\xi) = C_{\oplus}(\infty)\left[\exp\left(-\frac{e\,\Phi(0)}{kT}\right)\right]\cdot$$

$$\cdot\exp\left\{-\frac{e}{kT}\left[\Phi(\xi) - \Phi(0)\right]\right\} = C_{\oplus}(0)\exp(-\psi)$$

$$C_{\square}(\xi) = C_{\square}(\infty)\left[\exp\left(\frac{z_{\square}\,e\,\Phi(0)}{kT}\right)\right]\cdot$$

$$\cdot\exp\left\{\frac{e\,z_{\square}}{kT}\left[\Phi(\xi) - \Phi(0)\right]\right\} = C_{\square}(0)\exp(z_{\square}\,\psi)$$

By coming back to relation (30), we remark that ξ increases concomitantly with ψ. Therefore, within the charged surface layer we have:

$$\frac{d\xi}{d\psi} > 0 \tag{32}$$

But

$$\frac{B}{C_{\oplus}(0)} - \frac{A}{\alpha C_{\square}(0)} = -\frac{4\pi e^2}{\varepsilon kT}\left(1 + \frac{z_{\square}}{\alpha}\right)$$

is positive or negative as

$$\alpha > -z_{\square} \quad \text{or} \quad \alpha < -z_{\square}$$

Likewise, equations (18,26) associated with the electric neutrality condition at the $\xi = l$ end of the surface layer, i.e.

$$C_{\oplus}(l) = z_{\square}C_{\square}(l) \tag{33}$$

lead to

$$C_{\oplus}(0) = z_{\square}C_{\square}(0)\cdot\exp\left[(1-\alpha)\,\psi(l)\right] \tag{34}$$

In this case, we can write:

$$C_{\oplus}(0)\exp(-\psi) - z_{\square}C_{\square}(0)\exp(-\alpha\psi) =$$

$$= z_{\square}C_{\square}(0)\left[\exp(-\alpha\psi)\right]\left\{\exp\left[(1-\alpha)\left(\psi(l)-\psi\right)\right] - 1\right\}$$

with: $\alpha < 0$; $\psi(l) > \psi(\xi)$

it thus results :

$$C_{\oplus}(0)\,\exp(-\psi) - z_{\square}C_{\square}(0)\exp(-\alpha\psi) > 0 \tag{35}$$

Lastly, relations (17′), (14) and (34) lead to;

$$\frac{J_{\square}}{C_{\square}(0)}\exp(\alpha\psi) - \frac{J_{\oplus}}{C_{\oplus}(0)}\exp(\psi) =$$

$$= \frac{j_{\square}}{C_{\square}(0)}\,[\exp(\alpha\psi)]\left\{\frac{1}{D_{\square}} - \frac{1}{D_{\oplus}}\exp\,[(\alpha-1)]\,[\psi(l)-\psi]\right\}$$

By considering that $D_{\oplus} \geqslant D_{\square}$, it results :

$$\frac{J_{\square}}{C_{\square}(0)}\exp(\alpha\psi) - \frac{J_{\oplus}}{C_{\oplus}(0)}\exp(\psi) > 0 \tag{36}$$

Therefore :

$$\begin{aligned} &\frac{d\xi}{d\psi} > 0 \qquad \text{for} \qquad \alpha > -z_{\square} \\ &\frac{d\xi}{d\psi} < 0 \qquad \text{for} \qquad \alpha < -z_{\square} \end{aligned} \tag{37}$$

We see thus why the only values α can take, are those comprised in the following interval :

$$-z_{\square} < \alpha < 0 \tag{38}$$

Let us consider the case of the Cu_2O. Its values in this case are comprised between −1 and 0. Let us consider first the particular case $\alpha = -\frac{1}{2}$ and investigate, for this case, the dependence form of ψ on ξ.

With the following notations :

$$\begin{gathered} \frac{J_{\square}}{C_{\square}(0)} = a_1 \qquad -\frac{J_{\oplus}}{C_{\oplus}(0)} = a_2 \\ \left[\frac{B}{C_{\oplus}(0)} + \frac{2A}{C_{\square}(0)}\right]C_{\oplus}(0) = b_1\,;\, -\left[\frac{B}{C_{\oplus}(0)} + \frac{2A}{C_{\square}(0)}\right]z_{\square}C_{\square}(0) = b_2 \end{gathered} \tag{39}$$

equation (30) becomes;

$$d\xi = \frac{a_1\exp\left(-\frac{1}{2}\psi\right) + a_2\exp(\psi)}{b_1\exp\,(-\psi) + b_2\exp\left(\frac{1}{2}\psi\right)}\,.d\psi \tag{40}$$

If we assume that :

$$\exp\left(-\frac{1}{2}\psi\right) = t \tag{41}$$

we shall have:

$$d\xi = -2\,\frac{a_1 t^3 + a_2}{t^2 (b_1 t^3 + b_2)}\, dt \tag{42}$$

By integrating within the limits:

$$\begin{aligned} \xi = 0;\ t = 1\ (\psi = 0) \\ \xi = \xi;\ t = t\ (\psi = \psi) \end{aligned} \tag{43}$$

we obtain:

$$\begin{aligned} -\frac{b_1\xi}{2} = -\frac{\alpha_0}{t} + \beta \ln \frac{t-\lambda}{1-\lambda} + \frac{\gamma}{2} \ln \frac{t^2+\lambda t+\lambda^2}{1+\lambda+\lambda^2} - \\ -\frac{2\gamma}{\sqrt{3}} \operatorname{arc\,tg} \frac{2}{\lambda\sqrt{3}}\left(\mathrm{t} + \frac{\lambda}{2}\right) + \frac{2\gamma}{\sqrt{3}} \operatorname{arc\,tg} \frac{2}{\lambda\sqrt{3}}\left(1 + \frac{\lambda}{2}\right) + \alpha_0 \end{aligned} \tag{44}$$

where:

$$\begin{aligned} \alpha_0 = -\frac{a_2}{\lambda^3};\ \beta = \frac{a_1}{3\lambda} + \frac{a_2}{3\lambda^4} = -\gamma \\ \lambda^3 = \frac{z_\Box C_\Box(0)}{C_\oplus(0)};\ t = \exp\left(-\frac{1}{2}\psi\right) \end{aligned} \tag{45}$$

We see that the dependence of ψ on ξ is rather intricate, and consequently we shall content ourselves to study it under certain simplifying conditions and along certain portions of the surface layer.

From equation (34) for $\alpha = -\frac{1}{2}$ there results:

$$\lambda^3 = \frac{z_\Box C_\Box(0)}{C_\oplus(0)} = \exp\left[-\frac{3}{2}\psi(l)\right];\ \lambda = \exp\left[-\frac{1}{2}\psi(l)\right] \tag{46}$$

Let us analyse the situation where $\psi(l)$ is large enough so that $\lambda \ll 1$ and let us study the initial portion of the charged surface layer, i.e. that for which $\psi(\xi)$ is very small. In this case, equation (44) becomes;

$$-\frac{b_1}{2}\xi \simeq -\alpha_0 \cdot \exp\left(\frac{1}{2}\psi\right) - \frac{2\gamma}{\sqrt{3}} \operatorname{arc\,tg}\left(\frac{2}{\sqrt{3}}\frac{t}{\lambda} + \frac{1}{\sqrt{3}}\right) + \delta \tag{47}$$

where

$$\delta = \alpha_0 + \frac{2\gamma}{\sqrt{3}} \operatorname{arc\,tg}\left(\frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \tag{48}$$

But

$$\frac{t}{\lambda} = \exp\left\{\frac{1}{2}\left[\psi(l) - \psi(\xi)\right]\right\} \simeq \exp\frac{1}{2}\psi(l)$$

and with

$$-\,\delta' = \delta - \frac{2\gamma}{\sqrt{3}}\,\mathrm{arc\,tg}\left\{\frac{2}{\sqrt{3}}\exp\left(\frac{1}{2}\,\psi(l)\right) + \frac{1}{\sqrt{3}}\right\} \tag{48'}$$

we shall obtain:

$$\frac{b_1}{2}\,\xi \simeq \alpha_0 \cdot \exp\left(\frac{1}{2}\,\psi\right) + \delta'$$

If we develop expression $\left(\frac{1}{2}\,\psi\right)$ into series and hold only its terms at the lst power, we shall obtain:

$$\frac{b_1}{2}\,\xi \simeq \alpha_0\left(1 + \frac{\psi}{2}\right) + \delta'$$

Therefore, we shall have:

$$\psi \simeq \frac{b_1}{\alpha_0}\,\xi - 2\,\frac{\alpha_0 + \delta'}{\alpha_0} \tag{49}$$

By taking into account the notations in (46), (48), and (48') we shall however have:

$$\alpha_0 + \delta' = 0 \tag{50}$$

Therefore the laws for $C_{\oplus}(\xi)$ and $C_{\square}(\xi)$ in the small variations range for ξ are:

$$C_{\oplus}(\xi) = C_{\oplus}(0)\,\exp\left(-\,\frac{b_1}{\alpha_0}\,\xi\right)$$

$$C_{\square}(\xi) = C_{\square}(0)\,\exp\left(\frac{b_1}{2\alpha_0}\,\xi\right) \tag{51}$$

where

$$\frac{b_1}{\alpha_0} = -\,\frac{b_1}{a_2}\,\lambda^3 = \frac{4\pi\,e^2}{J_{\oplus}\,\varepsilon\,kT}\,(2z_{\square} - 1)\,z_{\sqsupset}C_{\oplus}(0)\,C_{\square}(0) = -\,\frac{C'_{\oplus}(0)}{C_{\oplus}(0)} \tag{52}$$

A similar treatment for $\alpha = -\,\frac{1}{3}$ and $\alpha = -\,\frac{2}{3}$ leads to similar laws i.e.:

$$\begin{aligned} C_{\oplus}(\xi) &= C_{\oplus}(0)\,\exp\left(-\,\frac{b_1'}{c_0'}\,\xi\right) \\ C_{\square}(\xi) &= C_{\square}(0)\,\exp\left(\frac{b_1'}{3\alpha_0'}\,\xi\right) \end{aligned} \tag{53}$$

$$\frac{b_1'}{\alpha_0'} = \frac{4\pi\,e^2}{J_{\oplus}'\,\varepsilon\,kT}\,(3z_{\square} - 1)\,z_{\sqsupset}C_{\oplus}(0)\,C_{\square}(0) = -\,\frac{C'_{\oplus}(0)}{C_{\oplus}(0)} \tag{53'}$$

respectively.

$$C_{\oplus}(\xi) = C_{\oplus}(0)\ \exp\left(-\frac{b_1^*}{\alpha_0^*}\ \xi\right)$$

$$C_{\square}(\xi) = C_{\square}(0)\ \exp\left(\frac{2}{3}\,\frac{b_1^*}{\alpha_0^*}\ \xi\right) \tag{54}$$

$$\frac{b_1^*}{\alpha_0^*} = \frac{4\pi\, e^2}{J_{\oplus}^*\ \varepsilon\, kT}\left(\frac{3}{2}\, z_{\square} - 1\right) z_{\square} C_{\oplus}(0)\ C_{\square}(0) = -\frac{C'_{\oplus}(0)}{C_{\oplus}(0)} \tag{54'}$$

At the beginning of the charged surface layer (for $\lambda \ll 1$) the concentration of the positive holes diminishes exponentially while that of the cationic vacancies increases exponentially with the distance ξ, the decrease, respectively the increase, being the larger, the larger the product:

$$C_{\oplus}(0) \cdot C_{\square}(0) \cdot J_{\oplus}^{-1}$$

In a future paper, we shall endeavour to express this product as a function of experimentally measurable quantities and thus check the validity of the asumption $\psi = \alpha\chi$ with $\alpha =$ constant, which would allow to express the particle's flux as function of these quantities.

Revue Roumaine de Chimie. **11**, 805–807 (1966)

STUDIEN ÜBER URANYLCHLORIDE. I

THERMISCHE STABILITÄT UND IR-SPEKTREN DER URANYLTETRACHLORIDSALZE MIT ALKALIMETALLEN

RALUCA RIPAN und CONSTANTIN MIREL
aus dem Chemischen Institut der Akademie, Zweigstelle Cluj

Eingegangen am 7. Dezember 1965

Man untersucht das Zunehmen der thermischen Stabilität und die Änderungen im IR-Spektrum verschiedener Uranyltetrachloridsalze (Li-Cs).

Wie bekannt[1-4] besitzt das UO_2^{2+} eine $D_{\infty h}$ Symmetrie und die elektronische Konfiguration entspricht einem völlig symmetrischen Singlett $^1\Sigma_g^+$. Es wurde festgestellt, daß sich die Verteilung der Molekularorbitalen des Grundzustandes mit dem Zunehmen der Ligandenzahl im Äquatorialplan ändert was zur Schwächung bzw. Stärkung der U—O Bindung und zur Änderung deren Polarität[5] führt, je nach dem ob die Liganden Elektronendonoren oder Elektronenakzeptoren sind.

Mit dem Auftreten von Elektronenpaaren auf den Antibonding-Orbitalen des Urans sinkt die Stärke der U—O Bindung ab, und die Schwingungsfrequenzen der Valenz ν_1 und der Deformationsschwingung ν_3 werden gegen kleinere Werte verschoben.

Um zu verfolgen wie sich die Bildung der Li-Cs Uranyltetrachloridsalze auf die Schwingungsfrequenzen und die thermische Stabilität auswirkt, wurde das vorliegende Studium vorgenommen da es in der Literatur nur vereinzelte und unvollständige Daten gibt. [6-17]

---

[1] M. E. Diatkin, V. P. Markov, I. V. Tapkin und I. N. Mihailov, *Zhur. neorg. Khim.*, **6**, 575 (1961).
[2] McGlynn und J. K. Smith, *J. Mol. Spectroscopy*, **6**, 164 (1961).
[3] R. L. Belford, *J. Chem. Phys.*, **34**, 318 (1961).
[4] J. C. Eisenstein und M. H. L. Pryce, *Proc. Roy. Soc. A*, **229**, 20 (1955).
[5] J. Szöke, *Magyar Tud. Akad. Közp-Fiz. Kut. Int. Közl*, **11**, 269 (1963).
[6] ⁂ „Komplexverbindungen des Uraniums", Moskau, 1964, S. 366.
[7] A. C. Vicente, *Acta Salmanticensia, Ser. Cienc.*, **6**, 43 (1963) ; *Chem. Abstr.*, 10177 d/60.
[8] I. Aloy, *Bull. Soc. chim. France*, **25**, 153 (1901).
[9] E. Rimbach, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **37**, 464 (1904).
[10] I. Aloy, *Compt. rend.*, **122**, 1541 (1896).
[11] E. Piligot, *Ann. chim. phys.*, **5**, 36 (1842).
[12] I. I. Berzelius, *Poggendorfs Ann.*, **1**, 306 (1824).
[13] J. Prigent und J. Lucas, *Compt. rend.*, **253**, 474 (1961).
[14] J. Lucas, *Compt. rend.*, **255**, 313 (1962).
[15] S. P. McGlynn, J. K. Smith und W. C. Neely, *J. Chem. Phys.*, **35**, 105 (1961).
[16] H. L. Wells und B. B. Boltwood, *Amer. J. Sci.*, **50**, 251 (1895).
[17] J. G. Wadsley, *Acta Cryst.*, **17**, 41 (1964) ; *Chem. Abstr.*, 3570 c/60.

ARBEITSBEDINGUNGEN

Zur Darstellung dieser Uranyltetrachloride wurde U_3O_8 in HCl mit dem entsprechenden Metallchlorid im Verhältnis 1 : 2 versetzt. Die so erhaltenen Lösungen wurden angesäuert und auf H_2SO_4 und KOH bis zur Kristallisierung gehalten.

Die gebildeten Kristalle wurden filtriert und in einem CO_2-freien Luftstrom getrocknet. Das Uranium wurde als U_3O_8 durch Ausfällen mit Ammoniak dosiert, und das Cl^- volumetrisch bestimmt. Das Wasser wurde durch Gewichtsverlust bei 110° dosiert. Die thermischen Zersetzungskurven und Thermodifferentialkurven wurden bei einem Temperaturgradienten von +5°/1′ gemessen. Die IR-Spektren wurden als KBr-Preßlinge mit einem Spektralphotometer UR-10 aufgenommen.

DISKUSSIONEN

Die Kurven in Abb. 1 zeigen die prozentuellen Gewichtsverluste mit der Temperaturzunahme. Auf derselben Abbildung ist auch noch der endotherme Effekt der Deshydratation dargestellt.

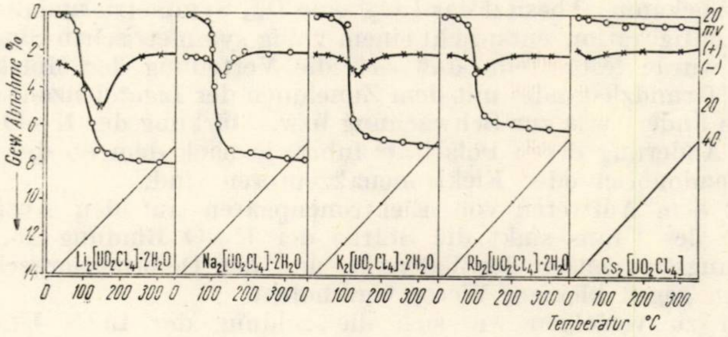


Abb. 1

Die Gewichtsverluste im Temperaturabschnitt um 100—150° entsprechen dem Verlust von zwei Molekülen Wasser. Wie aus Abbildung 1 hervorgeht beginnen die Verluste bei 90—100°, was auf das weniger stark gebundene Wasser zurückzuführen ist. Nachdem die Temperatur von 150° erreicht ist, sind die Verluste gering, was ebenfalls ein Zunehmen der Stabilität der erhaltenen Verbindung anzeigt.

Es ist bekannt,[19] daß $UO_2Cl_2.H_2O$ in Sauerstoffatmosphäre bei Temperaturen über 250° in $HCl_2O_5Cl_3$ übergeht; man kann auch aus unseren Angaben ersehen, daß gleichzeitig mit der Bildung von $(UO_2Cl_4)Me_2$, die Stabilität von UO_2Cl_2 wächst.

Um etwaige Veränderungen im Molekül des Uranyltetrachloridsalzes festzustellen, wurden die IR Spektren und besonders die ν_1 und ν_3 Frequenzen, sowohl der frisch kristallisierten Produkte als auch der bei

---

[18] J. Kooi, E. Wesskopf und B. M. Gruen, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **13**, 310 (1960).

[19] J. Prigent und M. Guequin, *Comp. rend.*, **258**, 4069 (1964).

ca. 350° deshydratierten Verbindungen untersucht. Aus den in Tabelle 1 angegebenen Daten ist zu ersehen, daß sowohl ν_1, wie auch ν_3 des UO_2^{2+} mit dem Abnehmen der Elektronegativität der Alkalimetalle also mit zunehmender Donatorkapazität des Chlorions abnehmen. Dieses ist in gutem Einklang mit den theoretischen Feststellungen.

Tabelle 1

Uranyltetrachloridsalze	UO_2^{2+}		H_2O	
	ν_1 cm^{-1}	ν_3 cm^{-1}	ν_1 cm^{-1}	ν_3 cm^{-1}
$Li_2[UO_2Cl_4].2H_2O$	865	940	1645	3450
$Li_2[UO_2Cl_4]$	860	940	—	—
$Na_2[UO_2Cl_4].2H_2O$	860	930	1645	3460
$Na_2[UO_2Cl_4]$	860	935	—	—
$K_2[UO_2Cl_4].2H_2O$	835	925	1645	3520
$K_2[UO_2Cl_4]$	835	925	—	—
$Rb_2[UO_2Cl_4].2H_2O$	835	920	1620	3510
$Rb_2[UO_2Cl_4]$	840	920	—	—
$Cs_2[UO_2Cl_4]$	836	920	—	—

Was das Wasser anbelangt, sind dessen ν_1 und ν_3 Frequenzen bei denselben Werten wie bei den Verbindungen $UO_2Cl_2.3H_2O$ oder $UO_2(NO_3)_2.3H_2O$ zu finden. Die Feststellung, daß durch den Verlust der beiden Wassermoleküle keine ausschlaggebende Veränderungen in den Schwingungsfrequenzen des U—O stattfinden, berechtigt uns anzunehmen, daß diese in die zweite Koordinationssphäre eingebaut sind und nur mittels einer sehr schwachen dipolaren Bindung festgehalten werden.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 805–807 (1966)

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 809–815 (1966)

REFRACTOMETRIC STUDY ON THE FORMATION OF HOLMIUM COMPLEX HALIDES

P. SPACU and EUGENIA IVAN

Department of the Chemistry of Lanthanides
Centre of Inorganic Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest

Received December 13, 1965

In the present paper the systems of the type $HoCl_3$ — MeCl, where Me = Na, K, Cs, and $HoBr_3$ — MeBr, where Me = Na, K have been studied. The results show the formation, in concentrated aqueous solutions of complex halides of the type : $Me_2[HoCl_5]$ and $Me[HoCl_4]$ for chlorides, and $Me[HoBr_4]$ for bromides.

Aiming at continuing the study of the possibility of formation of complex halides in aqueous solutions in LnX_3 — MeX type systems, the present paper describes the results obtained by refractometric studies of systems HoX_3—MeX where X = Cl, Br and Me = Na, K and Cs.

The speciality literature shows that the systems formed by holmium halides and alkaline halides have not been studied up to the present.

Regarding the working manner, the apparatus used and the calculation methods of the respective index, these have been stated in a series of previous papers about the refractometric study of the systems of LnX_3—MeX type, where Ln = La, Ce, Pr, Nd, Er, Yb ; X = Cl, Br and Me = Na, K, Rb or Cs.[1,2] The necessary holmium chloride and bromide have been prepared from holmium oxide 99% (batch. no. 32626 from the L. Light Co. Ltd. Colubrook, England) treated with HCl *p.a.* and HBr Merck. The salts obtained have been analysed gravimetrically, the number of molecules of the crystallization water being thus determined.

For the determination of the B_i constant needed for the calculation of the theoretic refractive index, according to the formula :

$$n_t = \frac{xn_1d_1 + yn_2d_2}{xd_1 + yd_2} - \frac{xyd_1d_2}{(xd_1 + yd_2)^2}\,[B_1c_1^2 + B_2c_2^2 - (B_1 + B_2)\,c_1c_2]$$

---

[1] P. Spacu, I. Albescu and Eug. Dragomir, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **10**, 97 (1962) ; **11**, 345 (1962) ; **12**, 267, 277 (1963) ; **14**, 17 (1965).

[2] P. Spacu and Eug. Ivan, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 835 (1965).

variation curves of the refractive index have been drawn for a series of 10 to 15 HoCl$_3$ and HoBr$_3$ solutions. These are shown in figure 1.

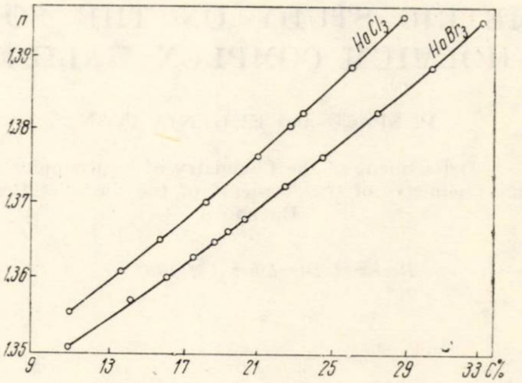


Fig. 1. — Variation curves of refractive index with concentration for HoCl$_3$ and HoBr$_3$.

The resulting data of the refractometric study on the forming of holmium complex halides with alkaline metals in concentrated aqueous solutions are given in the following tables:

Table 1

A. — HoCl$_3$ — MeCl type systems

System	Concentration %	Molarity	$n_D^{20°}$	$d_{20°}$	$B_i.10^{-5}$
HoCl$_3$	27.15	1.001	1.38852	1.32339	1.056
+ NaCl	5.854	1.001	1.34302	1.04043	0.1774
HoCl$_3$	27.13	1	1.38850	1.32236	1.056
+ KCl	7.451	0.999	1.34389	1.04638	0.251
HoCl$_3$	27.13	1	1.38850	1.32236	
+ KCl	14.909	1.999	1.35308	1.09670	
HoCl$_3$	27.15	1.001	1.38852	1.32339	1.056
+ CsCl	16.853	1.001	1.34743	1.14355	0.53

Table 2

B. — HoBr$_3$ —MeBr type systems

System	Concentration %	Molarity	$n_D^{20°}$	$d_{20°}$	$B_i.10^{-5}$
HoBr$_3$ +	20.25	0.5004	1.36510	1.20128	1.437
NaBr	5.151	0.5005	1.34003	1.03921	0.7445
HoBr$_3$ +	40.41	0.999	1.41108	1.49640	1.437
NaBr	10.295	1.0004	1.34773	1.08280	0.7445
HoBr$_3$ +	20.25	0.5004	1.36510	1.20128	1.437
KBr	5.957	0.5005	1.33993	1.04200	0.603
HoBr$_3$ +	40.404	0.998	1.41103	1.49624	1.437
KBr	11.911	1.0008	1.34751	1.08880	0.603
HoBr$_3$ +	20.015	0.495	1.36471	1.19468	
KBr	11.961	1.005	1.34755	1.08935	
HoBr$_3$ +	38.90	0.961	1.40703	1.46918	
KBr	23.807	2.0004	1.36420	1.19397	

Table 3

Δn in equimolecular systems

x HoX$_3$	y MeX	HoCl$_3$ + NaCl 1 mole	HoCl$_3$ + KCl 1 mole	HoCl$_3$ + CsCl 1 mole	HoBr$_3$ + NaBr 0.5 mole	HoBr$_3$ + NaBr 1 mole	HoBr$_3$ + KBr 0.5 mole	HoBr$_3$ + KBr 1 mole
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.0	9.0	+21	+22	+18	− 8	+ 16	− 9	+ 19
1.5	8.5	+32	+38	+28	−11	+ 33	− 9	+ 37
2.0	8.0	+44	+53	+38	−15	+ 37	−11	+ 46
2.5	7.5	+51	+65	+41	−15	+ 55	−11	+ 66
3.0	7.0	+65	+67	+43	−16	+ 65	−14	+ 84
3.5	6.5	+71	+75	+51	−13	+ 72	−11	+ 83
4.0	6.0	+72	+77	+49	−14	+ 82	−14	+ 91
4.5	5.5	+80	+77	+45	−17	+ 93	−15	+100
5.0	5.0	+81	+79	+42	−14	+ 95	−15	+107
5.5	4.5	+77	+83	+45	−12	+100	−14	+104
6.0	4.0	+74	+74	+44	−12	+ 97	−13	+102
6.5	3.5	+70	+71	+42	−12	+ 92	− 8	+100
7.0	3.0	+64	+68	+38	− 8	+ 88	− 9	+ 98
7.5	2.5	+59	+60	+32	− 8	+ 85	− 8	+ 79
8.0	2.0	+48	+48	+30	− 5	+ 81	− 6	+ 73
8.5	1.5	+41	+40	+23	− 2	+ 65	− 4	+ 61
9.0	1.0	+32	+29	+19	− 2	+ 43	− 1	+ 50
0	0	0	0	0	0	0	0	0

Table 4

Δn in non-equimolecular systems

x HoX_3	y KX	w H_2O	$HoCl_3$ + KCl 1 : 2	$HoBr_3$ + KBr 0.5 : 1	$HoBr_3$ + KBr 1 : 2	$\frac{ym_2}{xm_1}$
4	0.5	20.5	+170	+72	+387	1 : 0.25
4	1.0	20.0	+165	+71	+389	1 : 0.50
4	1.5	19.5	+166	+69	+391	1 : 0.75
4	2.0	19.0	+167	+70	+391	1 : 1
4	2.5	18.5	+163	+71	+388	1 : 1.25
4	3.0	18.0	+161	+71	+380	1 : 1.50
4	3.5	17.5	+159	+70	+379	1 : 1.75
4	4.0	17.0	+154	+69	+376	1 : 2
4	4.5	16.5	+155	+72	+380	1 : 2.25
4	5.0	16.0	+152	+72	+374	1 : 2.50
4	5.5	15.5	+152	+70	+373	1 : 2.75
4	6.0	15.0	+147	+68	+367	1 : 3
4	6.5	14.5	+147	+66	+362	1 : 3.25
4	7.0	14.0	+144	+66	+358	1 : 3.50
4	7.5	13.5	+141	+65	+347	1 : 3.75
4	8.0	13.0	+138	+62	+341	1 : 4
4	8.5	12.5	134			1 : 4.25

A. STUDY OF $HoCl_3$ – MeCl TYPE SYSTEMS

The system $HoCl_3$ – NaCl

The Δn deviation rates corresponding to this system are given in table 3. As it can be seen from the data $HoCl_3$ and NaCl are forming, in concentrated aqueous solutions (equimolecular) compounds corresponding to the molar ratios 1 : 1 and 1 : 2, which meets the case of the $Na[HoCl_4]$ and $Na_2[HoCl_5]$ combinations.

The maximum corresponding to the combination $Na_2[HoCl_5]$ is less evident, this pointing to a lesser stability of this combination (fig. 2a).

The system $HoCl_3$ – KCl

The interaction between $HoCl_3$ and KCl has been studied as well in equimolecular solutions (1 molar) making use of the principle of continuous variation, as in non-equimolecular solutions (1 : 2) by applying the molar ratio method. The deviation rates are given in tables 3 and 4.

The deviation curves (figs. 2b and 2d) show the formation of the $K[HoCl_4]$ and $K_2[HoCl_5]$ compounds. Similarly to the corresponding Na compound, the compound $K_2[HoCl_5]$ is less stable than $K[HoCl_4]$.

The system $HoCl_3$ – CsCl

In this system the formation of two compounds $Cs[HoCl_4]$ and $Cs_2[HoCl_5]$ is shown. The $Cs_2[HoCl_5]$ combination is stabler in this case than $Cs[HoCl_4]$.

B. STUDY OF THE $HoBr_3$ – MeBr TYPE SYSTEMS

The system $HoBr_3$—NaBr

The study of this system in equimolecular solutions 0.5 molar is characterized by negative values of the Δn deviations (table 3) which do indicate the existence of a compound corresponding to the molar ratio 1 : 1.

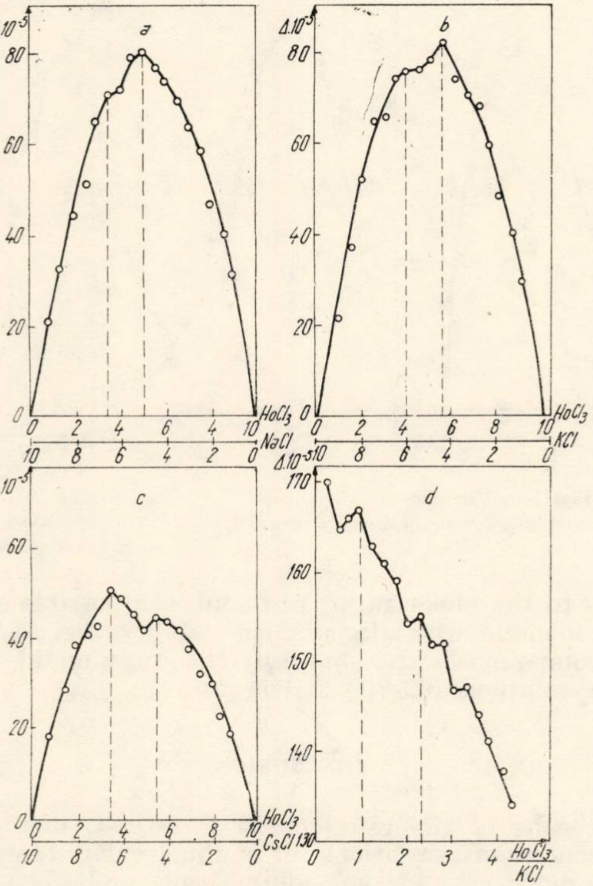


Fig. 2. — Δn curves in systems :
a, $HoCl_3$ – NaCl ; *b*, $HoCl_3$ – KCl (1 : 1) ; *c*, $HoCl_3$ – KCl (1 : 2) ;
d, $HoCl_3$ – CsCl.

As it can be expected that in more concentrated solutions the formation of a compound might be easier detected, 1 molar solutions have also been used. In this case the Δn deviation rates are particularly high and positive (see table 3), pointing certainly to the formation of the $Na[HoBr_4]$ compound (fig. 3 a).

The system $HoBr_3 - KBr$

Primarily this system has been studied in equimolecular solutions — 0.5 molar, and the deviation curve showed an aspect similar to that of the system with NaBr.

The study of the system in 1 molar solutions, applying the method of continuous variations, points to the certain formation of a compound corresponding to the molar ratio 1 : 1 and the possible existence of the $K_2[HoBr_5]$ compound with a far smaller stability (fig. 4). The formation of the same compounds is also shown by the study of this system in non-equimolecular solutions (0.5 : 1) and (1 : 2).

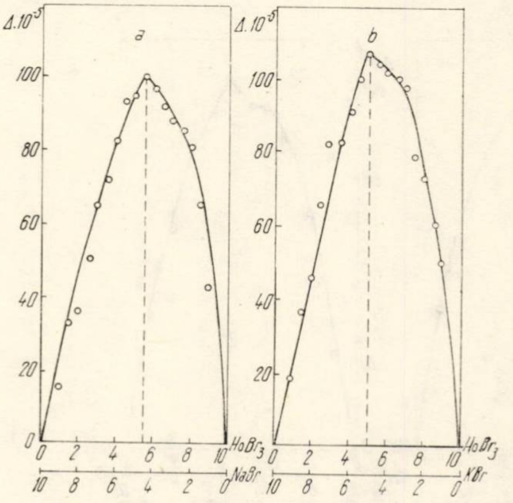


Fig. 3. — Δn curves in systems : a, $HoBr_3 - NaBr$; b, $HoBr_3 - KBr$.

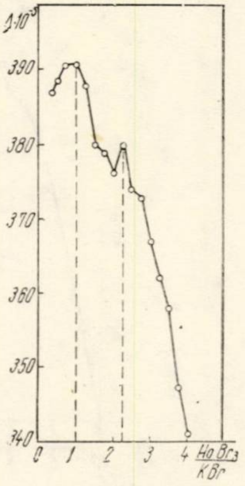


Fig. 4. — Δn curves in systems : $HoBr_3 - KBr$ (1: 2)

CONCLUSIONS

1) By means of the refractometric method, making use of the principle of continuous variations for equimolecular solutions and of the method of the molar ratio for non-equimolecular solutions, the interaction of components in concentrated aqueous solutions has been studied for the following systems : $HoCl_3 - MeCl$ where Me = Na, K, Cs and $HoBr_3 - MeBr$ where Me = Na, K.

2) The Δn deviation curves for the systems $HoCl_3 - MeCl$ show the formation of compounds of $Me_2[HoCl_5]$ and $Me[HoCl_4]$ type, in which Me = Na, K and Cs. Compounds of the $Me[HoCl_4]$ type with Me = Na, K are far stabler.

3) Taking as a criterion the maximum rate of the variations, we can state that the complex holmium halides are stabler than the complex halides corresponding to the lanthanides in the so far studied systems.

4) The refractometric study of systems $HoBr_3$ — MeBr, shows for the first time the formation of some complex halides in the case of bromides of the type : Me[$HoBr_4$] in 1 molar solutions.

The Δn deviation curves for these systems in equimolecular 0.5 molar solutions point towards the formation of certain compounds differing from the Δn curves of the systems studied so far in the lanthanides series, where the variation curve oscillated from one side to the other of the X axis, showing thus clearly that in those cases no compounds are formed.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 817–822 (1966)

THE STABILITY AND STRUCTURE OF ALUMINIUM AND IRON HEXAMOLYBDATES

AL. DUCA and T. BUDIU
Institute of Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania, Cluj

Received December 13, 1965

The polarographic and chromatographic behaviour of aluminium and ferric hexamolybdates has been studied. The stability range depending on pH, as well as the instability constant in saturated solution of sodium chloride have been specified. For the aluminium hexamolybdate $K = 6.3 \times 10^{-6}$, and for the ferric hexamolybdate $K = 5.5 \times 10^{-5}$.

The aluminium (I) and ferric (II) hexamolybdates were first obtained by H. Struve[1] (1854) and studied by several research workers, as J.G. Gentele[2] (1860), R. D. Hall[3] (1907), Miolati[4] (1908), Rosenheim[5] (1914).

The last two[4,5] formulate them in the following way: $(NH_4)_3H_6[X(MoO_4)_6]$ where $X = Al^{3+}$ and Fe^{3+}. L. Pauling[6] (1929) and J. S. Anderson[7] (1937) accept Rosenheim's formulation.

Considering the fact that these complexes get synthesized starting from the paramolybdate, the octahedral structure of which was established by I. Lindquist[8] (1950) and formulated $[MoO_6(Mo_6O_{18})]^{6-}$. L. C. Baker[9,10] and co-workers relying on the physico-chemical data come to the conclusion that the chromium hexamolybdate is a dimer formulated as such: $(NH_4)_6[(CrO_6Mo_6O_{15})_2]$. Because the (I) and (II) hexamolybdates give isomorphic combinations with the chromium hexamolybdates, they have been given the same formulation.

The present study is a continuation of the works undertaken by R. Ripan and co-workers[11] in connection with some comparative data on the formation, stability and structure of the heteropolyanions with metal or nonmetal central ions.

---

[1] H. Struve, *J. prakt. Chem.*, **61**, 449 (1854).

[2] J. G. Gentele, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 413 (1860).

[3] R. D. Hall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **29**, 692 (1907).

[4] A. Miolati, *J. prakt. Chem.*, **77**, 417 (1908).

[5] A. Rosenheim and H. Schwer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **89**, 224 (1914).

[6] L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 2868 (1929).

[7] J. S. Anderson, *Nature*, **140**, 850 (1937).

[8] I. Lindqvist, *Arkiv. Kemi*, **2**, 325 (1950).

[9] L. C. W. Baker, G. Foster, W. Tan, F. Scholnick and T. P. McCutcheon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2136 (1955).

[10] M. L. Block and L. C. W. Baker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2200 (1955).

[11] Al. Duca and Gh. Marcu, Festschrift for the celebration of Acad. R. Ripan. Ed. Acad. Bucharest, 1966, p. 235

The work aims at studying the polarographic and chromatographic behaviour of aluminium and iron hexamolybdates as well as the specification of the stability range depending on the pH and of the instability constant in saturated sodium chloride. Based on the analogy of the scheme given for the chromium hexamolybdate[12] the formation of (I) and (II) hexamolybdates can be schematically respresented as follows :

$$12\,[MoO_6Mo_6O_{18}]^{6-} + 14Me^{3+} + 6H_2O \longrightarrow 7[(Me^{3+}O_6Mo_6O_{15})_2]^{6-}$$

The obtaining of the metallic hexamolybdates from paramolybdate stresses the fact that generally the metallic hexamolybdates are more stable than the *para*molybdate.

The (I) and (II) hexamolybdates have been synthesized by the methods known in the literature.[10]

Owing to the analyses performed on the purified combinations (I) and (II) the following analytical ratios were obtained :

$$\text{(I) } 3K : 1Al : 6Mo \quad \text{and} \quad \text{(II) } 3NH_4 : 1Fe : 6Mo.$$

The determination of the components were performed : K^+ — gravimetrically as potassium tetraphenyl borate ; Al^{3+} — gravimetrically as Al_2O_3 ; molybdate — gravimetrically as oxinate ; NH_4^+ — volumetrically by the Kjeldahl method ; Fe^{3+} — gravimetrically and volumetrically with complexon III.

In order to establish the valency in aqueous solutions, conductometric titrations with thalous acetate were performed, and in both cases the ratios $6Mo : 3Tl^+$ were obtained.

Thus the formulations for the combinations (I) and (II) were confirmed :

$$[Me^{3+}Mo_6O_{21}]^{3-} : Me^{3+} = Al^{3+} \text{ and } Fe^{3+}$$

From the Roentgenographic data (Debye-Scherrer method) in comparison with $[(CoO_6Mo_6O_{15})_n]^{3n-}$ and $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (fig. 1) and from the IR absorption spectra (fig. 2), the structural analogy of (I) and (II) combinations and their belonging to the hexamolybdates class were confirmed.

It was stated that aluminium hexamolybdate presents a greater thermal stability than the iron hexamolybdate (fig. 3).

This difference of stability appears also in the solution as it can be observed from our practical determinations.

The derivate polarograms ($dI/dE-E$) of combinations (I) and (II), in comparison with those of the *para*molybdate (of the same Mo concentration and at the same pH) (fig. 4) point out the difference of the electrode process, in case (I) and (II) for systems with $pH>2.7$. At $pH<2.7$ the waves of the combinations (I) and (II) are overlapped by the wave of the molybdic acid.

Thus, we can follow polarographically different processes which take place in the solution only for the hexamolybdates with a $pH>2.7$.

For these reasons special attention was paid to the chromatographic method on paper, which has a specificity in a larger pH range.

The chromatographic behaviour of the (*I*) *and* (*II*) *hexamolybdates against the pH*. The chromatograms have been performed on Whatman no 3 paper in sodium chloride saturated solution.

---

[12] H. T. R. Hall and H. Eyring, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 782 (1950).

The chromatographic behaviour of (I) and (II) hexamolybdates in comparison with that of $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, $[JMo_6O_{24}]^{5-}$ and $[(CrO_6Mo_6O_{15})_2]^{6-}$ is given in fig. 5.

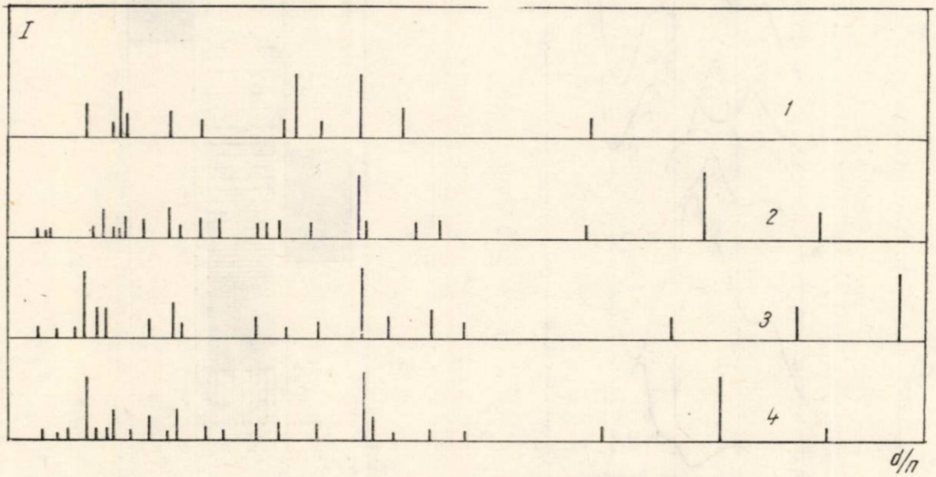


Fig. 1. — X-ray diffraction patterns of :
1, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$; 2, $(NH_4)_3[CoMo_6O_{21}]$; 3, $(NH_4)_3[FeMo_6O_{21}]$; 4, $K_3[AlMo_6O_{21}]$.

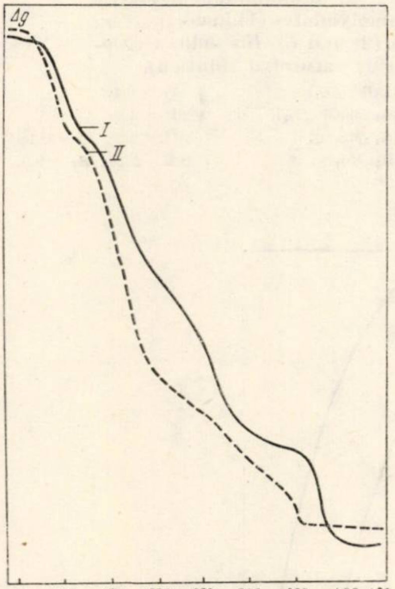


Fig. 2. — The thermal stability of the complexes (I) and (II).
(I) $K_3[AlMo_6O_{21}]$; (II) $(HN_4)_3[FeMo_6O_{21}]$.

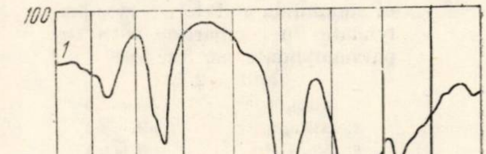


Fig. 3. — IR absorption spectra of :
1. $(NH_4)_3[FeMo_6O_{21}]$; 2, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$; 3. $K_3[AlMo_6O_{21}]$.

From the analysis of the chromatographic behaviour it also follows that the (I) and (II) combinations act similarly with the chromium

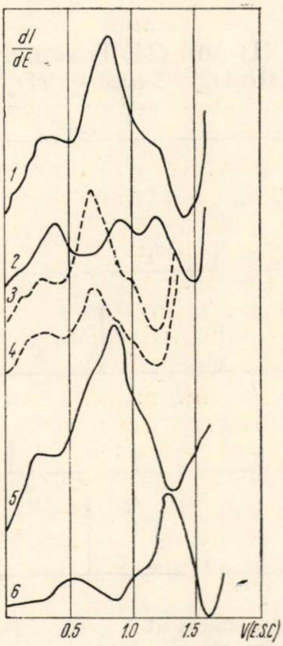


Fig. 4. — Derivative polarograms of aluminium and ferric hexamolybdates in comparison with the paramolybdate at the pH<2.7 and >2.7.

1. $[AlMo_6O_{21}]^{3-}$ pH = 2.0
2. $[AlMo_6O_{21}]^{3-}$ pH = 4.2
3. $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ pH = 2.4
4. $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ pH = 4.7
5. $[FeMo_6O_{21}]^{3-}$ pH = 2.0
6. $[FeMo_6O_{21}]^{3-}$ pH = 4.4

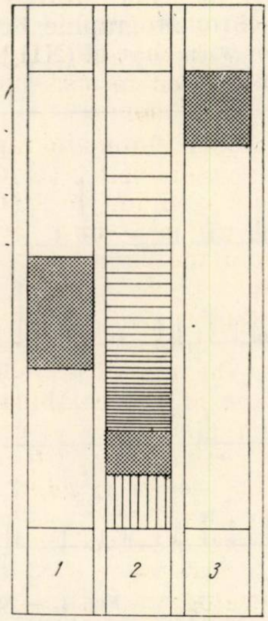


Fig. 5. — The chromatographic behaviour of aluminium and ferric hexamolybdates (1) in comparison with (2) and (3) (in sodium chloride saturated solution).

1. $K_3[AlMo_6O_{21}]$, $(NH_4)_3[FeMo_6O_{21}]$ { $R_f = 0.49$; pH = 4.0
2. $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ pH = 3.5; $R_f = 0.18$
3. $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ pH = 5.15; $R_f = 0.9$.

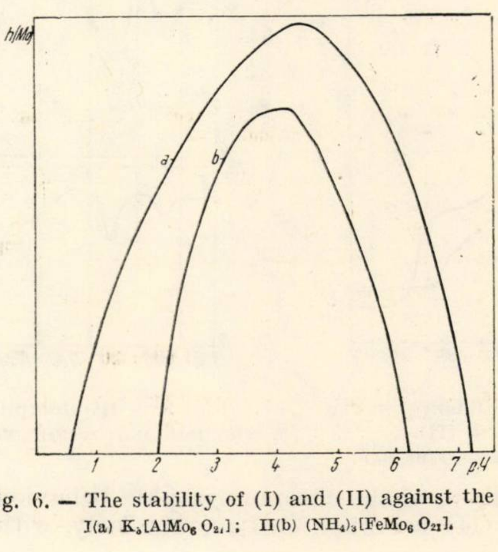


Fig. 6. — The stability of (I) and (II) against the pH.
I(a) $K_3[AlMo_6O_{21}]$; II(b) $(NH_4)_3[FeMo_6O_{21}]$.

hexamolybdate and differently from the hexamolybdate of the periodic acid.

That is, the (I) and (II) hexamolybdates also behave in the solution as more condensed forms, contrary to the iodine hexamolybdate which, probably, is a monomer.

The paper chromatography enables the study of the equilibrium between hexamolybdates (I and II) and dodecamolybdic acid ($pH<2.7$).

In acid medium the question arises wether the (I) and (II) hexamolybdates can pass into the corresponding metallic dodecamolybdates or not. From the chromatographic data, the answer is negative.

From the polarographic determinations of the molybdenum on the chromatographic spot of systems of different pH-values, the stability range of the combinations (I) and (II) against pH was established (fig. 6).

From the graphical representation we can observe that the stability optima of the combination (I) is between $pH = 2-6$, while the combination (II) has a narrower range, $pH = 3-5$.

The determination of the instability constant of the (I) and (II) complexes by the method of paper chromatography. The working method and the interpretation are the same as those used by us in a previous paper.[13]

Solutions of compounds (I) and (II) of a concentration 3×10^{-3} M at $pH = 4$ have been used.

Chromatograms (Whatman paper no 3, 21/27 cm) were charged with 2 ml solution complexes (I) and (II). The ascending chromatography was carried on in a saturated solution of sodium chloride.

From the analysis of the chromatographic spots the decomposition percent was calculated.

By means of the obtained data (table) and by using the decomposition scheme (a) the instability constants of compounds (I) and (II) have been calculated.

$$[MeMo_6O_{21}]^{3-} \rightleftharpoons Me^{3+} + Mo_6O_{21}^{6-} \tag{a}$$

$$K = \frac{[Me^{3+}]\,[Mo_6O_{21}^{6-}]}{[MeMo_6O_{21}^{3-}]}$$

Table

Initial solutions $[Me^{3+}Mo_6O_{21}]^{3-}$, $Me^{3+} = Al^{3+}$ and Fe^{3+}. Chromatograms performed with a saturated solution of sodium chloride

Combination	The concentration on the chromatographic spot (M)	Decomposition percent %	The concentration of the decomposition forms		K average values
			Me^{3+}	$Mo_6O_{21}^{6-}$	
$[AlMo_6O_{21}]^{3-}$	2.86×10^{-3}	4.6	1.35×10^{-4}	1.35×10^{-4}	6.3×10^{-6}
$[FeMo_6O_{21}]^{3-}$	2.64×10^{-3}	12.14	3.69×10^{-4}	3.69×10^{-4}	5.5×10^{-5}

From the thermogravimetric, polarographic and chromatographic studies, the greater stability of the combination (I) against (II), can be noticed.

---

[13] AL. DUCA and T. BUDIU, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 585–589 (1966).

The stability difference of the combinations (I) and (II) could be firstly explained by the differences of the ionic radii and the differences of the Me—O bonds in the octahedral coordination.

I	Al^{3+}	$r_i = 0.57$ Å	Al-O 1.9 Å
II	Fe^{3+}	$r_i = 0.67$ Å	Fe-O 2.1 Å
	$Mo_6O_{21}^{6-}$	$r = 0.62$ Å	Mo-O 2.1 Å

Generally, due to the spatial arrangement, the metallic hexamolybdates with $r_i < 0.62$ Å are more stable than those with $r_i > 0.62$ Å.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 823–828(1966

LE COMPORTEMENT DES POLYPHOSPHATES MÉTALLIQUES SOLUBLES ENVERS LES ÉCHANGEURS D'IONS. III

LA SÉPARATION DU TITANE (IV) D'AVEC LE COBALT (II), LE NICKEL (II) ET LE CUIVRE (II) À L'AIDE DES CATIONITES

CONST. GH. MACAROVICI et C. STANISAV

Faculté de Chimie, Université de Cluj

Reçu le 29 décembre 1965

On étudie le comportement des polyphosphates solubles de Ti (IV), Co (II), Ni (II) et Cu (II) en traitant les sels solubles de ces ions par un excès de polyphosphate de sodium et en faisant traverser la solution par le cationite Dowex 50 W (H). Le polyphosphate de Ti (IV) passe quantitativement dans l'élué, tandis que les polyphosphates des métaux bivalents se décomposent et les ions respectifs sont retenus quantitativement sur la colonne. On dose le titane (IV) de la solution éluée après réduction sur la colonne de cadmium métalique. Ti (III) est recueilli dans une solution de $K_2Cr_2O_7$, et l'excès est titré iodométriquement. Les éléments bivalents sont désorbés avec HCl 10% et dosés complexométriquement (Co, Ni) ou iodométriquement (Cu). D'habitude, les erreurs sont inférieures à ±0,5%.

Dans des travaux précédents[1,2], on a étudié le comportement des polyphosphates métalliques solubles envers les échangeurs d'ions et on a montré que ceux-ci se comportent différemment envers le cation Amberlite-IR 120 (H). Ce comportement différent est en rapport avec la stabilité des polyphosphates. Les plus stables passent intégralement dans l'élué, les moins stables se décomposent et l'ion métallique reste quantitativement sur la colonne, tandis que le troisième groupe de polyphosphates se décompose partiellement et l'ion métallique est partagé aussi bien sur la colonne que dans l'élué. Sur la base de ces données, on a établi une méthode de dosage du fer (III) en présence de cuivre, cobalt et nickel [1] et une méthode de dosage rapide du chrome trivalent en présence du zinc, du cobalt, du nickel et du cuivre.[2]

Dans le travail présent on poursuit cette étude sur les polyphosphates métalliques solubles et on expose les résultats obtenus lors de la séparation du titane (IV) d'avec le cobalt, le nickel et le cuivre à l'aide du cation Dowex 50 W, granulation 50—100 yeux. Nous y avons utilisé le polyphosphate de sodium, connu dans la littérature sous le nom de sel de Graham, obtenu à la calcination du phosphate primaire de sodium ou du $NaNH_4HPO_4 . 4H_2O$ à 900° dans une capsule en platine, en refroidissant brusquement la substance en fusion, transparente et incolore, en la versant dans de l'eau froide. Le polyphosphate de sodium est difficilement soluble dans l'eau (la dissolution découle lentement). En traitant les sels solubles de la majorité des métaux, on obtient au début un précipité qui se dissout dans un excès de polyphosphate de sodium. La constitution des polyphosphates métalliques solubles n'est pas encore élucidée. Nombre de chercheurs soutiennent[3-10] que des anions complexes du type $[Me^n(PO_3)_m]^{(n-m)-}$, se forment où n est la charge de l'ion métallique et m est le nombre des groupes PO_3^- qui se rangent autour de l'ion métallique.

---

[1] R. Ripan et C. Stanisav, *Stud. Univ. Babeş Bolyai. Chem.*, **1963**, 131.

[2] R. Ripan et C. Stanisav, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **1964**, 83.

E. Thilo et coll.[11] ont émis l'hypothèse que le polyphosphate de sodium est un polymère inorganique qui en solution aqueuse fonctionne comme un échangeur d'ions.

Dans le cas de notre système on obtient les polyphosphates de titane (IV), cobalt (II), nickel (II) et cuivre (II) dans un excès de polyphosphate de sodium. Les polyphosphates susmentionnées se comportent différemment lorsqu'on les fait passer à travers une colonne chromatographique avec Dowex 50 W (H). Le polyphosphate de titane (IV) étant stable, passe quantitativement dans l'élué, tandis que les polyphosphates solubles de cobalt, de nickel et de cuivre se décomposent et les ions métalliques sont retenus sur la colonne ; la réaction de base suivante a lieu :

$$RH + Me^{2+} \rightleftharpoons RMe + 2H^+$$

où $Me^{2+} = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ et R est le radical organique macromoléculaire.

MODE OPÉRATOIRE

Pour les déterminations pratiques on a utilisé une colonne chromatographique au diamètre de 1 cm, où l'on a introduit 10 g de résine Dowex 50 *W* (*H*), formant une colonne de 10 cm environ. On a travaillé à une vitesse d'écoulement de 6 à 8 ml/minute. La colonne utilisée est représentée dans la figure 1.

L'avantage de cette colonne consiste dans le fait qu'elle permet de travailler dans un double sens. La solution à analyser est passée par le tube *a* et pour l'élution des ions fixés

---

[3] A. K. Bronnikov, *Zhur. priklad. Khim.*, **12**, 1287 (1939).
[4] K. F. Jahr, *Forsch. u. Fortschr.*, **24**, Sonderheft, **1**, 3 (1948).
[5] O. Pfundt, G. Jander et K. F. Jahr, *Z. analyt. Chem.*, **128**, 373 (1948).
[6] R. C. Mehrotra et W. R. Dhar, *Proc. Nat. Acad. Sci., India,* **16**, 373 (1948).
[7] R. Ripan et M. Vancea, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **3**, 51 (1952).
[8] R. Ripan et G. Marcu, *Comunic. Acad. R.P.R.*, **7**, 323 (1957).
[9] R. Ripan et G. Marcu, *Comunic. Acad. R.P.R.*, **8**, 655 (1958).
[10] R. C. Mehrotra et V. S. Gupta, *J. Polymer Sci.*, **54**, 613 (1961).
[11] E. Thilo, A. Sonntag et K. H. Rattay, *Z. anorg. allg. Chem.*, **383**, 365 (1956).

sur la colonne, on fait passer la solution de HCl 10 % par le tube *b*. Ainsi, l'élution des ions se fait plus facilement parce que l'ion désorbé ne doit pas traverser toute la colonne de résine.

On traite la solution chlorhydrique jusqu'à 3 N HCl, qui contient du titane (IV) et l'un des trois éléments (cobalt, nickel, cuivre) ou tous les trois, par le polyphosphate de sodium en solution aqueuse N. La quantité de polyphosphate est en fonction de la quantité de titane et des autres éléments. Aux tableaux 1, 2 et 3 sont consignées les quantités de polyphosphate pour les quantités de titane et d'élément bivalent participant. C'est ainsi que l'on obtient les polyphosphates solubles. Avant de faire passer la solution par la colonne, on la dilue avec de l'eau pour diminuer la concentration de l'acide chlorhydrique libre jusqu'à 1 N — 0,5 N, parce que l'ion retenu sur la colonne peut passer dans la solution à cause de la grande concentration de l'acide chlorhydrique libre.

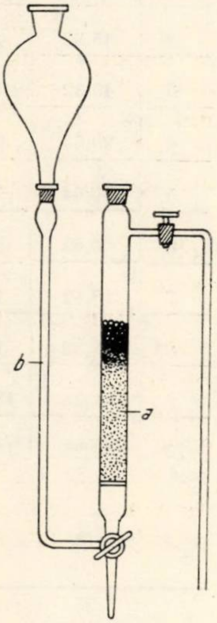


Fig. 1

Pour le dosage du titane passé dans l'effluent sous forme de polyphosphate, on réduit le titane (IV) au titane (III) sur une colonne de cadmium métallique.[12] Le titane trivalent coule dans une solution acidulée de $K_2Cr_2O_7$, où a lieu la réaction :

$$6Ti^{3+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 6Ti^{4+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

L'excès de $K_2Cr_2O_7$ est titré iodométriquement de la manière connue. À partir de la quantité de $K_2Cr_2O_7$ consommée conformément à la réaction ci-dessus, on calcule la quantité de titane existant dans les épreuves.

On commence par calculer l'excès de $K_2Cr_2O_7$ d'après la relation

$$x_g K_2Cr_2O_7 = \frac{49.n.T}{158,126}$$

où *n* est le nombre des millilitres de $Na_2S_2O_3$ utilisés au titrage de l'excès de $K_2Cr_2O_7$, et T est le titre de la solution de $Na_2S_2O_3$.

La quantité de $K_2Cr_2O_7$ utilisée dans la réaction d'oxydation du titane est donnée par l'égalité :

$$b = a - x$$

où *a* est la quantité de $K_2Cr_2O_7$ utilisée initialement et *x* est l'excès de $K_2Cr_2O_7$ qui ne réagit pas avec le titane.

On calcule la quantité de titane à l'aide de la relation :

$$gTi = \frac{47,9.b}{49}.$$

Pour la désorption du cobalt, du nickel ou du cuivre on emploie environ 100 ml d'acide chlorhydrique 10 %. Lorsqu'on a une quantité plus grande de ces éléments, on l'amène dans un ballon jaugé. Sur la cote-part on dose le cobalt ou le nickel complexométriquement avec EDTA en présence de murexide, [13] tandis que le cuivre est dosé iodométriquement.

Les résultats pratiques obtenus sont consignés aux tableaux 1, 2 et 3.

Les erreurs sont d'ordinaire inférieures à ±0,5 %.

---

[12] W. D. Treadwell, *Helv. Chim. Acta*, **4**, 551 (1921) ; **5**, 732 (1922).

[13] R. Pribil, „Complexonii în chimia analitică", Ed. Tehnică, Bucarest, 1961, p. 282–283.

Tableau 1

Le dosage du titane et du cobalt dans un mélange

Nº	Ti pris en travail mg	Ti trouvé mg	Erreur %	Co pris en travail mg	Co trouvé mg	Erreur %	Solution de phosphate de sodium N utilisée ml
1	45,32	45,21	−0,24	39,21	39,26	+0,12	5
2	45,32	45,21	−0,24	39,21	39,26	+0,12	5
3	45,32	44,95	−0,82	39,21	39,15	−0,15	5
4	90,64	90,42	−0,24	39,21	39,15	−0,15	10
5	90,64	90,42	−0,24	39,21	39,26	+0,12	10
6	90,64	90,16	−0,53	39,21	39,15	−0,15	10
7	18,12	18,18	+0,33	196,05	195,75	−0,25	5
8	18,12	18,18	+0,33	196,05	195,75	−0,25	5
9	181,28	180,84	−0,24	19,60	19,57	−0,15	15
10	181,28	180,84	−0,24	19,60	19,68	+0,24	15

Tableau 2

Le dosage du titane et du nickel dans un mélange

Nº	Ti pris en travail mg	Ti trouvé mg	Erreur %	Ni pris en travail mg	Ni trouvé mg	Erreur %	Solution N de phosphate de sodium utilisée ml
1	39,40	39,40	—	32,83	32,78	−0,15	5
2	39,40	39,30	−0,25	32,83	32,95	+0,37	5
3	39,40	39,30	−0,25	32,83	32,83	—	5
4	78,55	78,55	—	32,83	32,78	−0,15	10
5	78,55	78,29	−0,33	32,83	32,95	+0,37	10
6	78,55	78,29	−0,33	32,83	32,78	−0,15	10
7	157,10	156,59	−0,32	18,41	18,34	−0,38	15
8	157,10	156,85	−0,15	18,41	18,47	+0,33	15
9	15,72	15,76	+0,26	164,15	163,87	−0,17	5
10	15,72	15,66	−0,40	164,15	163,91	−0,14	5

Tableau 3

Le dosage du titane et du cuivre dans un mélange

N°	Ti pris en travail mg	Ti trouvé mg	Erreur %	Cu pris en travail mg	Cu trouvé mg	Erreur %	Solution N de polyphosphate de sodium utilisée ml
1	31,58	31,58	—	64,32	64,66	+0,52	5
2	31,58	31,58	—	64,32	64,66	+0,52	5
3	31,58	31,58	—	64,32	64,66	+0,52	5
4	15,78	15,65	−0,82	321,60	320,97	−0,19	5
5	15,78	15,81	+0,20	321,60	321,60	—	5
6	15,78	15,76	−0,13	321,60	321,30	−0,10	5
7	157,90	157,10	−0,50	32,16	32,03	−0,40	15
8	157,90	157,60	−0,19	32,16	32,03	−0,40	20
9	157,90	157,35	−0,35	32,16	32,16	—	20
10	157,90	157,35	−0,35	32,16	32,03	−0,40	20

Tableau 4

La répartition en p 100 du titane dans l'élué et sur la colonne, en fonction de la concentration de l'acide chlorhydrique et du polyphosphate de sodium

N°	Titane % dans l'élué	Titane % sur la colonne	HCl mols/1	$(NaPO_3)_n$ N ml
1	42,75	57,25	3,002	—
2	26,10	73,90	1,364	—
3	13,60	86,40	1,091	—
4	6,81	93,19	0,909	—
5	6,27	93,73	0,779	—
6	3,46	96,54	0,545	—
7	2,41	97,59	0,384	—
8	100	—	0,227	10
9	100	—	0,384	10
10	100	—	1,364	10

Afin de voir si le Ti(IV) n'est pas retenu sur la colonne de cationite, on a effectué une série d'épreuves avec des solutions de titane contenant seulement de l'acide chlorhydrique à différentes concentrations (0,3 à 3 mols/l), et d'autres épreuves où, en outre de HCl, on a ajouté aussi du polyphosphate de sodium.

Des solutions acidulées avec du HCl, sans polyphosphate, le Ti(IV) est retenu sur la colonne de cationite, d'autant plus que la concentration de l'acide est plus petite (tableau 4). En présence de polyphosphate et d'acide chlorhydrique de concentration plus petite ou plus grande que 1 N, tout le titane passe dans l'élué.

Il en résulte que le Ti(IV) forme avec le polyphosphate de sodium un complexe très stable et que le procédé de séparation du Ti(IV) des éléments bivalents, décrit ci-dessus, est très bon et pratique.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 829–832 (1966)

SÉPARATION DU RHÉNIUM D'AVEC LE MOLYBDÈNE DE LA MOLYBDÉNITE PAR LA MÉTHODE DE L'ÉCHANGE IONIQUE

AL. DUCA, MARIANA PUȘCAȘU et DOINA STĂNESCU

Institut de Chimie de l'Académie, Filiale de Cluj

Reçu le 1er décembre 1965

On donne les conditions de séparation du rhénium d'avec le molybdène à l'aide d'un anionite faiblement basique, Dowex 3; on obtient une bonne séparation, même pour un rapport initial Mo/Re = 100. En comparaison avec les méthodes de la littérature,[1-7] la méthode proposée est plus simple et plus rapide. On indique aussi la méthode de dosage polarographique du ReO_4^- et MoO_4^{2-}.

On connaît de la littérature que la molybdénite est le produit le plus riche en rhénium. Les concentrés de molybdénite de Băița Bihorului (40% MoS_2) contiennent $3-5.10^{-3}$ % Re.

Le problème principal pour l'obtention des concentrés de rhénium, à partir des produits de volatilisation résultés au grillage de la molybdénite, est la séparation du rhénium d'avec le molybdène.

Parmi les méthodes de séparation du rhénium d'avec le molybdène applicables dans l'industrie, l'échange ionique présente beaucoup d'avantages par comparaison aux méthodes d'extraction,[1] distillation,[2] coprécipitation, [3] etc.

Dans une patente [4] on mentionne en principe l'obtention des combinaisons du rhénium des concentrés de molybdénite. Après le grillage de la molybdénite on fait passer les produits de volatilisation, recueillis dans une solution alcaline, par un anionite fortement basique qui retient le rhénium et le molybdène. L'élution du molybdène se fait par la soude et celle du rhénium par l'acide perchlorique.

Certains auteurs [5,6] indiquent la séparation du rhénium d'avec le molybdène sur Amberlite I.R.A. 400, forme perchlorique, qui retient le rhénium et le molybdène. Sur une colonne contenant 10 g d'Amberlite

---

[1] D. T. Meshri et B. C. Haldar, *J. Sci. Ind. Res., India*, **20**, 551 (1961); *Chem. Zentr.*, 1962, 9837.

[2] C. F. Hiskey et V. W. Meloche, *Chem. Zentr.*, **1942**, 2041.

[3] V. Patrovsky, *Chem. listy*, **51**, 1295 (1957).

[4] S. R. Zimmerley et E. M. Malouf, *Chem. Zentr.*, **1959**, 2257.

[5] S. A. Fischer et V. W. Meloche, *Analyt. Chem.*, **24**, 1100 (1952).

[6] V. W. Meloche et H. F. Preuss, *Analyt. Chem.*, **26**, 1911 (1954).

I.R.A. 400 on peut séparer jusqu'à 2 g de rhénium et 1 g de molybdène; le rhénium, étant plus fortement retenu par cet échangeur, fonctionne comme agent de déplacement du molybdène.

Riabchikov et Borisova [7] font adsorber le rhénium et le molybdène sur l'anionite E.D.E. 10. L'élution du rhénium se fait par l'acide phosphorique 2 M et celle du molybdène par une solution de soude 10%.

Des essais de laboratoire en vue de la récupération du molybdène des solutions résiduelles à l'aide des échangeurs d'ions ont été effectués aussi dans notre pays.[8] La récupération du rhénium de ces solutions n'a pas été étudiée.

En reproduisant selon les indications de la littérature [5–6] le procédé de séparation du rhénium d'avec le molybdène à l'aide de l'Amberlite I.R.A. 400, nous n'avons pas obtenu de résultats satisfaisants, particulièrement en ce qui concerne les grands volumes d'éluents nécessaires, l'élution non quantitative du rhénium et le travail difficile du rhénium dans les solutions perchloriques; de plus, l'acide perchlorique utilisé a un prix assez élevé.

Le remplacement de l'acide perchlorique par d'autres acides ou éluents ne nous a conduits non plus à des résultats satisfaisants.

En raison des motifs mentionnés, nous avons envisagé la séparation du rhénium d'avec le molybdène à l'aide des anionites faiblement basiques.

Parmi les anionites faiblement basiques nous avons choisi Dowex 3, résine de type polystyrène polyaminique ayant une capacité d'échange totale de 5,50 mval/g (2,50 mval/ml).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation de la colonne de Dowex 3. On pèse 5 g de la résine séchée à l'air et tamisée par un tamis de 0,7 et de 0,4 mm. Après le gonflement dans l'eau pendant 24 heures on introduit l'échangeur dans une colonne de 40 cm hauteur et 15 cm diamètre. On lave à 100 ml d'eau bidistillée et on transforme l'échangeur en forme SO_4^{2-} par le passage de 250 ml H_2SO_4 (40 g/l). On lave de nouveau à l'eau bidistillée jusqu'à pH neutre.

Passage des épreuves sur une colonne Dowex 3. Nous avons travaillé sur des épreuves de volatilisation de la molybdénite obtenues dans les conditions de laboratoire. Les épreuves (~150 ml de solution) qui contiennent $MoO_4^{2-} + ReO_4^{-} + SO_4^{2-} + x$, sont amenées à $pH=2 - 3$ à l'aide du NaOH solide. On fait refroidir la solution à la température de la chambre. Afin de rendre labile la liaison échangeur — MoO_4^{2-} on fait complexer le molybdène avec de l'oxalate de potassium (Mo/oxalate = 1/5). Dans ces conditions ~ 50% de la quantité de molybdène se sépare dans l'effluent et le reste dans les premières fractions de l'éluat ammoniacal, tandis que le rhénium totalement adsorbé est facilement élué d'une manière quantitative par de petits volumes d'ammoniaque (40 g/l). On fait passer l'épreuve sur la colonne avec une vitesse de 2 ml/minute. Après le passage de l'épreuve on lave à 50 ml d'eau bidistillée. On fait ensuite éluer le rhénium et le molybdéne adsorbès par l'ammoniaque. Pour l'élution quantitative de 5 mg rhénium et 500 mg molybdène, un volume de 400 ml NH_4OH (40 g/l) est suffisant.

---

[7] D. I. Riabchikov et L. V. Borisova, *Zhur. analit. Khim.*, **13**, 155 (1958).

[8] I. Gălăţeanu, *Rev. Chim.* (*Bucureşti*), **1**, 15 (1957).

L'échange ionique et l'élution du ReO_4^- (de même que du MoO_4^{2-}) ont lieu selon le mécanisme simplifié suivant :

$$(Cat^{2+} + SO_4^{2-})aq + 2ReO_4^- \rightleftarrows (Cat^{2+} + 2ReO_4^-)aq + SO_4^{2-}$$

$$(Cat^{2+} + 2ReO_4^-)aq + 2NH_4OH \rightleftarrows (Cat^{2+} + 2OH^-)aq + 2NH_4ReO_4$$

On donne comme exemple un diagramme d'élution du molybdène et du rhénium avec de l'ammoniaque (fig. 1).

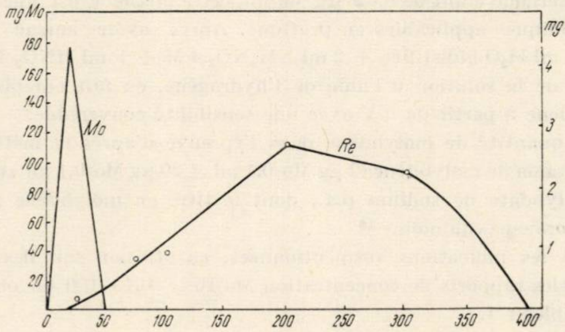


Fig. 1

La régénération de la colonne Dowex 3 se fait par lavage à l'eau bidistillée jusqu'à pH neutre (~ 500 ml) et le passage dans la forme SO_4^{2-} par traitement avec environ 100 ml acide sulfurique (40 g/l) et ensuite lavage à l'eau bidistillée jusqu'à pH neutre.

Le dosage du rhénium et du molybdène dans les éluats ammoniacaux provenant des produits de volatilisation de la molybdénite et des concentrés de rhénium a été effectué polarographiquement comme il suit :

Le dosage du rhénium. Les épreuves avec une teneur en Re de 2–10 μg sont amenées à sec au bain-marie. On ajoute 7 ml NaCl 2 N, on corrige le pH de la solution à pH 10–11 avec du NaOH, on élimine l'oxygène de la solution avec du Na_2SO_3 [9] ou avec de l'hydrogène, [10,11] on fait enregistrer la vague de réduction du ReO_4^- à partir de $E = -1{,}2$ V ($E_{1/2} = -1{,}45$ V) avec une sensibilité adéquate. On calcule la quantité de rhénium dans l'épreuve d'après la méthode de l'addition, de manière qu'après l'addition : $h_2 - h_1 \simeq h_1$ (h_1 = hauteur de la vague de réduction du rhénium dans l'épreuve avant l'addition ; h_2 = hauteur de la vague de réduction après l'addition).

La solution étalon de rhénium (10 μg Re/0,1 ml) se prépare :

a) par dissolution de la poudre de rhénium métallique (*p.a.*), ou

b) par dissolution de l'heptoxyde de rhénium *p.a.* ;

a) la quantité de rhénium métallique pesée est amenée trois fois à sec au bain-marie avec de l'acide nitrique. L'acide perrhénique obtenu est transféré dans une fiole jaugée avec de l'eau bidistillée ;

---

[9] K. S. PAKHOMOVA et L. P. VOLKOVA, *Zavodskaya Lab.*, **25**, 1291 (1959).

[10] A. DUCA et D. STĂNESCU, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **6**, 123 (1955).

[11] A. DUCA, D. STĂNESCU et M. PUȘCAȘU, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **13**, 197 (1962).

b) la quantité d'heptoxyde de rhénium p.a. pesé est transférée avec de l'eau bidistillee dans une fiole jaugée.

On vérifie le titre de la solution par le dosage semi microgravimétrique avec nitron[12] ou chlorure de tétraphénylarsonium.[13]

Le dosage du molybdène. Dans une solution de base $HNO_3 + NH_4OH$, [14] selon nos résultats pratiques on peut déterminer jusqu'à 0,01 % molybdène en présence de 99,99 % rhénium. La sensibilité de la méthode étant de 0,02 μg Mo/ml, cette méthode est une des plus sensibles méthodes polarographiques applicables en pratique. Après avoir amené à sec les épreuves on les reprend avec 3 ml H_2O bidistillée + 2 ml NH_4NO_3 4 M + 1 ml HNO_3 4 M. Après l'élimination de l'oxygène de la solution à l'aide de l'hydrogène, on fait enregistrer la vague de réduction du molybdène à partir de 0 V avec une sensibilité convenable.

On calcule la quantité de molybdène dans l'épreuve d'après la méthode de l'addition.

On prépare l'étalon de molybdène (2 μg Mo/0,1 ml et 20 μg Mo/0,1 ml solution) en diluant une solution de molybdate de sodium p.a., dont le titre en molybdène a été établi gravimétriquement avec *ortho*-oxyquinoline.[15]

Opérant selon les indications susmentionnées, en utilisant soit des colonnes fraîches, soit régénérées, pour les rapports de concentration Mo/Re = 0,1—100 on obtient les résultats consignés dans le tableau 1.

Tableau 1

Teneur en molybdène dans les concentrés de rhénium

Influent		% Mo dans les concentrés de Re
Mo (mg)	Re (mg)	
500	5	1—2
50	5	1—2
5	5	1
0,5	5	0,2

Sur la base des données de ce tableau il résulte que la méthode décrite se prête à la séparation du molybdène et du rhénium dans des limites assez larges (Mo/Re⩽100) en même temps que pour l'élimination de la plus grande quantité d'acide sulfurique. Les concentrés de rhénium obtenus sont d'une grande pureté ; la méthode est simple et rapide.

---

[12] W. Geilmann et A. Voigt, *Z. anorg. allg. Chem.*, **193**, 312 (1930).
[13] H. H. Willard et G. M. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, **11**, 305 (1939).
[14] M. L. Nichols et J. H. Rogers, *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 137 (1944).
[15] G. Bălănescu, *Ann. chim. anal.*, **12**, 259 (1930).

Revue Roumaine de Chimie. **11**, 833–837 (1966)

SÉPARATION DU RHÉNIUM D'AVEC LE MOLYBDÈNE À L'AIDE DES ADSORBANTS : CHARBON ACTIVÉ ET OXYDE D'ALUMINIUM

AL. DUCA, DOINA STĂNESCU et MARIANA PUŞCAŞU

Institut de Chimie de l'Académie, Filiale de Cluj

Reçu le 1er décembre 1965

On donne les conditions de séparation du rhénium d'avec le molybdène à l'aide des adsorbants. On obtient des concentrés de rhénium avec une teneur en molybdène de l'ordre des dixièmes de pourcent (sur charbon activé) et de l'ordre des millièmes de pourcent (sur oxyde d'aluminium).

Parmi le grand nombre de substances qui peuvent être utilisées comme adsorbants, le charbon occupe la seconde place dans la série : terre filtrante, charbon activé, oxyde d'aluminium, oxyde de magnésium, hydroxyde d'aluminium, etc. Outre une grande capacité d'absorption, le charbon activé possède également une sélectivité remarquable.

La possibilité d'utiliser le charbon activé pour la séparation chromatographique du rhénium d'avec le molybdène a été signalée en 1949.[1] En utilisant le charbon décolorant technique « Norit », dans ce but, dans une solution sulfurique l'acide perrhénique est plus fortement adsorbé que l'acide molybdique. On fait éluer le molybdène avec du H_2SO_4 2 N et le rhénium avec du NaOH 0,1 N. À partir des solutions au rapport initial $Mo/Re = 1$ on peut obtenir des concentrés alcalins de rhénium avec 0,3 % molybdène.

K. Plakhenov[2] étudie l'adsorption du molybdène seul des solutions sulfuriques, sur charbon activé et anionites. Il conclut que — dans un certain domaine de pH — le charbon activé a une vitesse d'adsorption deux fois plus grande et une meilleure sélectivité par comparaison avec une série d'anionites étudiés et présente aussi l'avantage de rendre possible la purification du molybdène d'avec le fer, l'aluminium, les métaux alcalins et alcalino-terreux et d'autres éléments.

La détermination du rhénium des produits qui contiennent du molybdène et leur séparation sur charbon sulfoné ont été étudiées par Riabchikov et Lazarev,[3] Ranski.[4]

---

[1] G. B. Alexander, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 3043 (1949).
[2] K. Plakhenov, *Zhur. priklad. Khim.*, **34**, 2426 (1961).
[3] D. I. Riabchikov et A. I. Lazarev, *Trudy Kom. po analit. Khim.*, **7**, 41 (1956).
[4] B. N. Ranski, *Zavodskaya Lab.*, **24**, 803 (1958).

Nous avons étudié la séparation du rhénium d'avec le molybdène sur charbon activé granulé (Riedel de Haën). La séparation a été effectuée en milieu d'ions SO_4^{2-} (étant donné que les épreuves réelles de volatilisation de la molybdénite contiennent SO_4^{2-}) et dans le but de favoriser la formation des complexes sulfuriques du molybdène qui se fixent plus faiblement à la surface des capillaires très fines du charbon activé. Dans ces conditions le rhénium est plus fortement adsorbé.

Etant donné que la capacité d'échange dynamique dépend tant de la structure des ions respectifs dans la solution que de leur concentration, on a fait varier ces deux facteurs afin de trouver les meilleures conditions de travail. On a travaillé sur des solutions de pH = 1—12 à différents rapports de concentration, à partir de Mo/Re = 0,1 jusqu'à Mo/Re = 100.

PRÉPARATION DE LA COLONNE DE CHARBON ACTIVÉ RIEDEL

On passe le charbon au tamis de 0,4 et 0,25 mm. On lave à l'eau et deux fois successivement à l'acide chlorhydrique 1 N et à l'acide sulfurique 1 N pour éliminer les éventuelles impuretés solubles dans les acides. On filtre et on lave à l'eau. On sèche à l'étuve à 50° pendant 24 heures. On pèse 5 g de charbon séché et on les introduit dans une colonne en verre haute de 40 cm et de 1,5 cm diamètre, avec robinet et support en fritte. On lave à l'eau jusqu'à la réaction neutre de l'éluant.

PASSAGE DES ÉPREUVES SUR LA COLONNE DE CHARBON RIEDEL

Après la correction du pH de la solution sulfurique avec de la soude jusqu'aux valeurs entre pH = 1—12 on fait passer cette solution (100 ml) sur la colonne avec une vitesse de 4 ml/minute. On lave à l'eau bidistillée et on fait éluer le rhénium et le molybdène adsorbés avec de l'ammoniaque (50 g/l) avec la même vitesse de passage. Pour l'élution de 5 mg Re et 500 mg Mo (de la solution de départ) sont nécessaires 300 ml NH_4OH. On peut suivre dans la figure 1 un diagramme d'élution du rhénium et du molybdène avec NH_4OH.

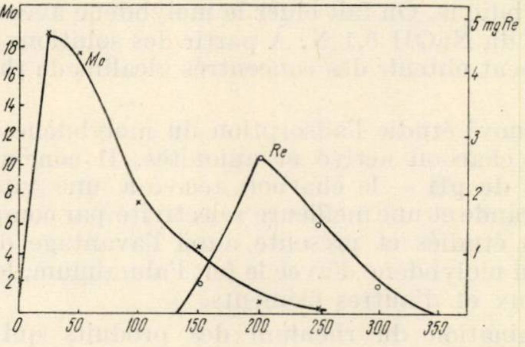


Fig. 1

On détermine la teneur en rhénium et molybdène dans les éluats, au moyen de la polarographie.[5]

L'adsorption du MoO_4^{2-} et ReO_4^- sur charbon activé a été déterminée de manière dynamique sur des échantillons de 1 g charbon activé à pH = 6.

Dans ces conditions 1 g de charbon activé adsorbe 4,5 mg molybdène et 24,5 mg rhénium.

Les résultats obtenus par le passage du rhénium et du molybdène sur des colonnes de charbon activé, en solutions sulfuriques (~0,07 M) à pH 1—12, conduisent à la conclusion que la séparation du rhénium d'avec le molybdène est satisfaisante dans tout l'intervalle de pH étudié. En raison de ces motifs, on a choisi, pour étudier l'influence de la concentration des composants dans la solution, une valeur moyenne de pH = 6.

La régénération de la colonne de charbon activé se fait par lavage à l'eau jusqu'à pH neutre.

Les éluats ammoniacaux obtenus par le passage des épreuves de molybdène et de rhénium sur des colonnes fraîches ou régénérées ont les teneurs en rhénium et molybdène, consignées dans le tableau 1.

Tableau 1

Teneur en Re et Mo de l'influent et de l'éluat, au cas de l'utilisation du charbon activé

pH	Influent		Eluat	
	Mo (mg)	Re (mg)	% Mo	% Re
6	500	5	30	70
6	5	5	2	98
6	0,5	5	0,4	99,6
3	0,5	5	0,3	99,7

Le rhénium peut être récupéré 95—100% de la quantité initiale.

L'analyse des résultats susmentionnés permet de conclure que l'adsorbant : le charbon activé « Riedel » de Haën correspond pour la séparation du rhénium d'avec le molybdène et pour l'élimination de la plus grande quantité d'acide sulfurique, dans le cas où Mo/Re $\leqslant 1$. En ce cas, la méthode est avantageuse, étant donné qu'elle utilise de petites quantités de solution pour l'élution (~300 ml) et la régénération de la colonne se fait par simple lavage à l'eau. Etant donnée la différence d'adsorption du charbon par rapport au rhénium et au molybdène (4,5 mg Mo et 24,5 mg Re/g de charbon) on obtient une bonne séparation du rhénium sur la colonne.

SÉPARATION DU RHÉNIUM D'AVEC LE MOLYBDÈNE SUR L'OXYDE D'ALUMINIUM

La majorité des oxydes et des hydroxydes amphotères sont des ionites ayant des propriétés d'échangeurs de cations ou d'anions, en dépendance du pH du milieu respectif.

---

[5] A. Duca, M. Pușcașu et D. Stănescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 827 (1966).

L'oxyde d'aluminium adsorbe en milieu acide le molybdène et le rhénium. Des solutions faiblement acides, le molybdène est plus fortement adsorbé que le rhénium, ce qui rend possible la séparation du rhénium d'avec le molybdène. Sur la base de cette propriété, Riabchikov et Lazarev[3] séparent les traces de molybdène des solutions de rhénium et déterminent colorimétriquement le rhénium.

Outre la capacité d'adsorption spécifique pour le molybdène, l'oxyde d'aluminium présente l'avantage de permettre le passage de la solution de molybdène et de rhénium par la colonne avec une assez grande vitesse ; il peut être facilement régénéré et n'est pas coûteux.

Les motifs susmentionnés restent à la base du choix de l'utilisation de l'oxyde d'aluminium pour la séparation du rhénium d'avec le molybdène, afin d'obtenir des concentrés de rhénium purs.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans le but d'établir les conditions de travail on a effectué premièrement la séparation chromatographique du rhénium du molybdène sur Al_2O_3 en fonction d'une série de facteurs : influence de la granulation, de la température de calcination, régénération des colonnes, pH de la solution, vitesse de passage de la solution, la quantité de Al_2O_3, les dimensions de la colonne, etc.

Préparation de la colonne : 15 g Al_2O_3 lavé à l'eau et calciné à 900° pendant 20 minutes sont passés sous forme de suspension dans une colonne (hauteur = 30 cm, diamètre = 2 cm) pourvue d'un bouchon de ouate en verre, on passe ensuite 50 ml HCl 2 N et on lave à l'eau jusqu'à ce qu'on n'observe plus l'hydrolyse. Outre les colonnes à l'oxyde d'aluminium calciné à 900°, nous avons utilisé aussi des colonnes de Al_2O_3 non calciné ou calciné à 450°. Dans ces cas aussi, les colonnes ont été préparées de la manière indiquée plus haut.

Passage des épreuves sur la colonne d'oxyde d'aluminium. A la suite de nombreuses expériences nous avons élaboré le procédé expérimental suivant : on amène un volume d'environ 100 ml solution aqueuse, qui contient le rhénium et le molybdène, à pH = 6, après avoir préalablement oxydé le molybdène avec environ 0,5 ml H_2O_2 30 %. On fait passer la solution faiblement acide et oxydée par la colonne avec une vitesse de 2 ml/minute, ensuite on fait passer 50 ml H_2O distillée, afin de laver le reste du rhénium de la colonne. Le rhénium est recueilli dans l'effluent ; le molybdène est retenu par la colonne et peut être facilement élué par l'ammoniaque (1 : 5). Dans ces conditions pratiques, un gramme d'oxyde d'aluminium retient 0,19 g Mo.

On détermine le rhénium et le molybdène dans l'influent et l'éluat polarographiquement[5,6] ou colorimétriquement.[7]

En considérant la pureté des concentrés de rhénium obtenus par séparation sur Al_2O_3, en fonction du rapport initial Mo/Re (à partir de Mo/Re = 0,1 jusqu'à Mo/Re = 200) on constate que le rapport Mo/Re a une petite influence sur la pureté des concentrés de rhénium obtenus ; mais, évidemment les plus purs concentrés de rhénium s'obtiennent pour les plus

---

[6] A. Duca et D. Stănescu, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **6**, 123 (1955).

[7] A. Duca, D. Stănescu et M. Puşcaşu, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **13**, 197 (1962).

petites valeurs du rapport Mo/Re. Dans le tableau 2 sont consignés quelques résultats moyens obtenus.

Tableau 2

Teneur en Re et Mo dans l'influent et l'éluat au cas de l'utilisation de l'oxyde d'aluminium

Influent		% Mo dans le conc. de rhénium
Mo (mg)	Re (mg)	
0,1	0,1	1
1,0	1,0	0,050
0,1	1,0	0,025
1,0	10,0	0,004

La méthode correspond pour la séparation des traces mêmes de molybdène dans les concentrés de rhénium, à condition que les épreuves ne contiennent pas de SO_4^{2-}.

Revue Roumaine de Chimie, 11, 839 -841 (1966)

SÉPARATION DU RHÉNIUM D'AVEC LE MOLYBDÈNE PAR CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER

AL. DUCA, DOINA STĂNESCU et MARIANA PUŞCAŞU
Institut de Chimie de l'Académie, Filiale de Cluj

Reçu le 1er décembre 1965

On établit les conditions de séparation du rhénium d'avec le molybdène jusqu'au rapport Mo/Re = 20 000 et la possibilité d'obtention des concentrés de molybdène, par chromatographie sur papier. La méthode peut être généralisée pour d'autres systèmes dont le degré de condensation dépend du pH.

Nos études de chromatographie sur papier dans le domaine des électrolytes,[1-3] ont démontré que les formes condensées de molybdate et de tungstate restent au point de départ tandis que les formes non condensées évoluent de front avec le solvant. Ce comportement permet la séparation des ions condensés (polymérisés, associés) d'avec les formes non condensées, en certaines conditions de concentration et de pH.

Le comportement chimique et chromatographique différent reste à la base de la séparation du rhénium d'avec le molybdène. L'ion ReO_4^- n'est pas condensé en milieu acide, tandis que l'ion MoO_4^{2-} forme en présence d'ions hydrogène des isopolyacides de la forme $Mo_xO_y^{z-}$ ($x \rightarrow 12$).

Sur la base des déterminations pratiques effectuées sur les systèmes ($MoO_4^{2-} + ReO_4^-$) à de différents rapports, concentrations et pH il s'ensuit la possibilité de séparer le rhénium d'avec le molybdène jusqu'au rapport Mo/Re = 20 000. La tache chromatographique du rhénium contient seulement des quantités de molybdène de l'ordre de dixièmes ou centièmes pourcent, ce qui rend possible la détermination colorimétrique ou polarographique du ReO_4^-.[4]

Outre l'aspect analytique, la séparation du rhénium d'avec le molybdène par chromatographie sur papier présente également un intérêt dans la préparation pour l'obtention des concentrés de rhénium de pureté avancée ; en particulier, en combinant plusieures méthodes : volatili-

---

[1] R. Ripan, A. Duca, R. Paladi, D. Stănescu et A. Mager, *Naturwiss.*, **1957**, 421 ; *Bull. Soc. Chim. France*, **1958**, 1507 et 1514.

[2] R. Ripan, A. Duca et D. Stănescu, *Bull. Soc. chim. France*, **1959**, 569.

[3] R. Ripan, A. Duca et Cl. Calu, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **9**, 19 (1958).

[4] A. Duca, D. Stănescu et M. Puşcaşu, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **13**, 197 (1962).

sation — électrolyse[5] — chromatographie sur papier ou la méthode de volatilisation — l'échange ionique[6] — chromatographie sur papier ou bien en répétant plusieurs fois de suite la chromatographie sur papier de l'éluat qui contient des traces de molybdène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le développement ascendant a été effectué sur papier chromatographique Whatman 1—4 et Schleicher-Schüll, en acide nitrique 0,1—1,0 N et chlorure de sodium saturé en amenant le système initial $ReO_4^- + MoO_4^{2-}$ à pH ~ 1.

Dans un but analytique, on a utilisé du papier de dimensions 15/2—4 cm, avec 1—10 μg Re et 1—20 mg Mo.

On a travaillé premièrement sur des systèmes séparés de ReO_4^- et MoO_4^{2-} (pH ~ 1) et deuxièmement sur des systèmes contenant des mélanges de ReO_4^- et MoO_4^{2-} en différents rapports et concentrations ; on a poursuivi la localisation des anions, la forme et les dimensions des taches, la séparation et le temps nécessaire pour le développement. La déposition de la solution sur le papier a été soit punctiforme soit linéaire et l'élution a été faite à l'eau bidistillée.

De très bons résultats ont été obtenus avec du papier Schleicher-Schüll en NaCl saturé à la température de la chambre (~ 20°C), conditions qui permettent la séparation de ~ 1 μg Re en présence de 20 mg Mo. Le développement dure 9 heures. La tache du molybdène a le $R_f = 0,08$ et celle du rhénium le $R_f = 0,75$.

Dans l'acide nitrique ~N, le développement sur papier Schleicher-Schüll dure seulement 4 heures, mais la séparation est moins nette. La tache du molybdène a le $R_f = 0,66$ et celle du rhénium le $R_f = 0,80$. Dans ces conditions, on peut séparer 1 μg rhénium en présence de 100 μg molybdène.

Sur du papier Whatman 1—4, le développement dans du NaCl saturé dure 90 minutes (Whatman 1) jusqu'à 160 minutes (Whatman 2) et dans du HNO_3~N de 60 jusqu'à 80 minutes (Whatman 2).

On obtient dans tous les cas une bonne séparation du rhénium d'avec le molybdène.

Le développement du système ($ReO_4^- + MoO_4^{2-}$) a été effectué aussi dans un mélange d'alcool *n*-butylique et d'acide bromhydrique [7] sur papier Schleicher-Schüll et Whatman 1. Le temps de développement est de 15 heures dans le premier cas et de 9 heures dans le deuxième. On obtient de meilleurs résultats avec du papier Whatman 1, mais plus faibles que dans du NaCl saturé où HNO_3~N. Dans le cas où l'on utilise du papier chromatographique, Whatman 1 le R_f correspondant au MoO_4^{2-} est compris entre 0,38—0,55 en fonction du rapport alcool *n*-butylique/acide bromhydrique.

Dans un but préparatoire, en vue d'obtenir un concentré de rhénium facile à éluer et simple à travailler, on a utilisé du papier chromatographique Whatman 3 de dimensions 35/20 cm et comme développateur une solution d'acide nitrique 0,1 N.

La teneur en molybdène des concentrés de rhénium dépend de la quantité de molybdène qui se trouve dans la solution initiale : la pureté du concentré de rhénium est directement proportionnelle avec le rapport Re/Mo, et pour le même rapport Re/Mo on obtient le concentré de rhénium le plus pur dans le cas où le système de départ contient une plus petite quantité de molybdène (tableau 1).

---

[5] A. DUCA, M. PUŞCAŞU et D. STĂNESCU, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **14**, 351 (1963).

[6] A. DUCA, M. PUŞCAŞU et D. STĂNESCU, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 827 (1966).

[7] S. KERTES et M. LEDERER, *Analyt. Chim. Acta*, **6**, 543 (1956).

Tableau 1

Teneur en molybdène dans les concentrés de rhénium

Chargé			Éluat		% Mo dans les concentrés de rhénium
Re (mg)	Mo (mg)	Re/Mo	Re (mg)	Mo (mg)	
1	0,1	10/1	0,980	0,0003	0,03
1	1,0	1/1	0,917	0,0043	0,47
10	1,0	10/1	9,333	0,0037	0,04

A la température de 22°±2°, le R_f de l'ion ReO_4^- a la valeur 0,78 et le R_f de l'ion molybdique condensé a la valeur 0,50. Dans ces conditions, on peut séparer des quantités de $Re < 10$ mg en présence des quantités de $Mo < 1$ mg.

La séparation du rhénium d'avec le molybdène par chromatographie sur papier donne également de bons résultats sur des épreuves obtenues par le travail des concentrés de molybdénite, en tenant compte des détails suivants : les épreuves provenues du grillage de la molybdénite, contenant du H_2SO_4 (qui gêne la séparation du rhénium d'avec le molybdène tant sur des colonnes de Al_2O_3 que sur le papier chromatographique) ont été soumises d'abord à l'électrolyse[5]. éliminant par cette voie l'acide sulfurique. Dans le cas où les épreuves résultées après l'électrolyse contenaient $Mo > 1$ mg, on a effectué le développement seulement après l'insolubilisation du molybdène par du HNO_3 concentré. Par cette insolubilisation il est possible d'éliminer environ 95 % du Mo. Par ce procédé on obtient de concentrés de rhénium purs dont la teneur en molybdène ne dépasse pas des centièmes pourcent.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 839–841 (1966)

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 843-845 (1966)

SYNTHESIS OF POLYURETHANE ELASTOMERS, STARTING MATERIALS AND INTERMEDIATES. XII

SYNTHESIS OF NITRODIISOCYANATES

I. MATEI, GH. MANDRIC and V. ŢĂRANU

Institute of Macromolecular Chemistry "Petru Poni", Academy of the Socialist Republic of Romania, Jassy

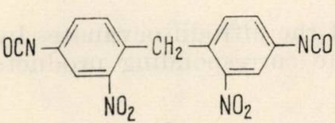
Received December 24, 1965

Conditions are described for the synthesis of two new aromatic nitrodiisocyanates (I and II).

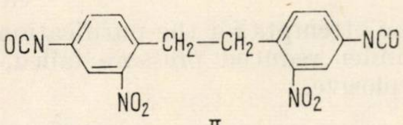
Only a few references about nitrodiisocyanates are reported in the literature. The kinetics of the reaction of nitrodiisocyanates with nitrodiols was investigated by Fischer.[1] The electron-withdrawing substituents increase the reactivity, whereas electron-donating substituents decrease the reactivity of an isocyanate.

M. E. Bailey and others[2] have reported a table of the relative effects of substituent groups on isocyanate reactivity.

In the present work nitrodiisocyanates in which the aromatic rings are separated by a methylene or an ethylene group are synthesized.


I

;


II

In order to obtain the nitrodiisocyanates desired, the phosgenation of the corresponding dinitrodiamine dichlorides was used.

As starting materials for the synthesis of 2,2′-dinitro-4,4′-diphenylmethane diisocyanate, 4,4′-diaminediphenylmethane was used. The last product was prepared by reaction of aniline with formaldehyde in the presence of hydrochloric acid. N. S. Drozdovym[3] obtained in the above reaction the isomer, 4,2′-diaminodiphenylmethane.

Since resinous products appeared by distillation of the amine, a continuous distillation was adopted.

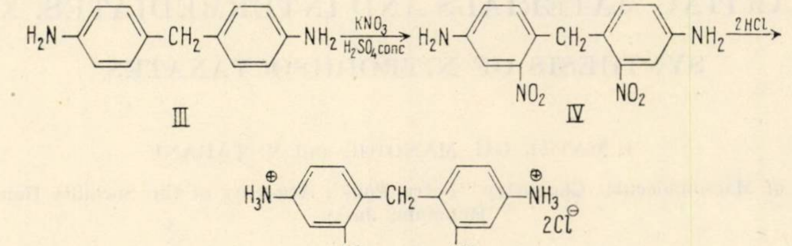
---

[1] J. R. Fischer, *Tetrahedron*, **19**, Suppl., 97 (1936).

[2] M. E. Bailey, V. Kirss and R. G. Spaunburgh, *Ind. Eng. Chem.*, **4**, 794 (1956).

[3] N. S. Drozdovym, *Zhur. obshchei Khim.*, **1**, 117 (1931).

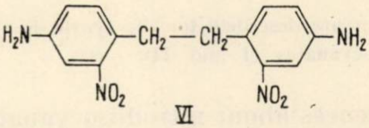
By nitration of 4,4′-diaminodiphenylmethane with potassium nitrate in the excess of sulphuric acid, 2,2′-dinitro-4,4′-diaminodiphenylmethane was obtained and the corresponding dichloride was prepared by treating the amine with hydrochloric acid as follows :



III IV

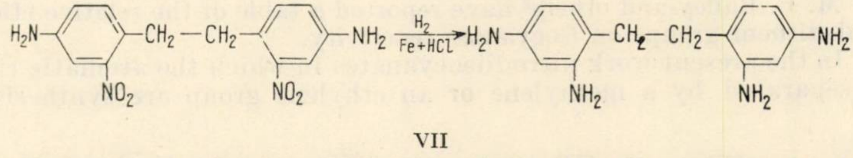
V

For the synthesis of 2,2′-dinitro-4,4′-dibenzyldiisocyanate the following intermediate products were prepared : 4,4′-diaminodibenzyl and



VI

2,2′-dinitro-4,4′-diaminodibenzyl. The last product is not described in literature and was identified by elemental analysis and by conversion into 2,2′, 4,4′-tetraaminodibenzyl (m.p. 150°).



VII

The attempts for the purification of the nitrodiisocyanates by distillation under reduced pressure failed, the corresponding products being very explosive.

EXPERIMENTAL

4,4′-Diaminodiphenylmethane (III) was obtained by condensation of aniline with formaldehyde in an acid medium.[4] In a three-necked flask equipped with sealed mechanic stirrer, thermometer and dropping funnel, conc. hydrochloric acid (90 ml), water (200 ml) and freshly distilled aniline (104 g), were introduced. The mixture was then cooled at 13—15° and at this temperature 40.5 g formaldehyde was added dropwise, under stirring. The solution was allowed to stand for 1 hr under stirring, at 40° and then for other 4 hrs at 50°. The reaction mixture was filtered and neutralized with sodium hydroxide 10%. The excess of aniline was removed by distillation and the 4,4′-diaminodiphenylmethane was obtained by distillation under vacuum (59% yield, b.p. 242°/2 mm).

2,2′-Dinitro, 4,4′-diaminodiphenylmethane (IV) was obtained by the method of nitration with potassium nitrate in the presence of sulphuric acid.[5] Sulphuric acid, (500 g) and the product (III) (50 g), were placed in a flask equipped with a thermometer, stirrer and addition funnel maintaining the temperature at 60—80°. To this solution, cooled at 0°, a mixture of potassium nitrate (51 g), and sulphuric acid, (200 ml), was added, over a 2 hrs period. The stirring of the mixture of reaction was continued for 30 minutes and then poured into ice water and neutralized with ammonia. The crude product after recrystallization from ethanol gave m.p. 202°.

---

[4] O. Ya Fedotova, M. A. Askarov and T. P. Losev, *Zhur. obshchei Khim.*, **27**, 775 (1957).

[5] J. Gram, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **25**, 304 (1892).

2,2′-Dinitro-4,4′-diphenylmethane diisocyanate (I). The phosgenation of product (V) was carried out in a previously described installation.[6] The product (V) 20 g, well dried and tetralin (100 ml) was introduced in a three necked flask. Through the reaction mixture a dry phosgene stream was passed for 6 hrs, maintaining the temperature between 135—170°. The phosgenation was continued at 170—190° for 1/2 hr. The excess of phosgene was evacuated from the installation and the crude mixture filtered. The solvent was partially removed by distillation under reduced pressure and the corresponding diisocyanate was crystallized from tetralin ; yellow crystals m.p. 110—112°, yield 65.6 %. The analysis of the complex of diisocyanate with piperidine gave the following results :

$C_{25}H_{30}N_6O_6$ *Calcd.* : N, 16.47 ;
Found : N, 16.43 ; 16.29 %.

2,2′-Dinitro-4,4′-diaminodibenzyl (VI) was prepared by nitration of 4,4′-diaminodibenzyl with potassium nitrate in the presence of sulphuric acid under the same conditions as previously described for product (IV). 4,4′-Diaminodibenzyl was obtained by reduction of 4,4′-dinitrodibenzyl with powdered iron and hydrochloric acid in ethanol, water medium.[7] 4,4′-Dinitrodibenzyl was prepared by the oxidation method with an air stream of *p*-nitrotoluene in an alkaline medium.[8] The product (VI) is insoluble in water and little soluble in organic solvents, and was recrystallized from ethanol and acetone ; m.p. 247—249°. It is not mentioned in the literature, but its isomer is known, m.p. = 254°.

The diacetyl derivative has m.p. 195—196°. The analysis of product (VI) gave the following result :

$C_{14}H_{14}N_4O_4$ *Calcd.* : N, 18.54 ;
Found : N, 18.88 ; 18.98 %.

The product (VI) was dissloved in nitrobenzene or in ethanol and the corresponding dichloride (VIII) was prepared by treating with hydrochloric acid. The analysis of dichloride gave the following result :

HCl : *Calcd.* : 19.47 ;
Found : 18.65 ; 18.80 %.

2,2′-Dinitro, 4,4′-dibenzyl diisocyanate. The product (VIII) well dried, was phosgenated under the same conditions and with the same installation as product (I). The corresponding diisocyanate was crystallized or precipitated from tetralin and gave an yellow product, yield 62 %, m.p. 162—164°. It reacted with piperidine and gave a complex, with the following results :

$C_{26}H_{32}N_6O_6$ *Calcd.* : N, 16.03 ;
Found : N, 15.54 ; 15.47 %.

The analysis of the diisocyanate gave the results :

$C_{16}H_{10}N_4O_6$ *Calcd.* : N, 15.81 ;
Found : N, 15.67 ; 15.62 %.

---

[6] E. Cocea, A. Caraculacu, Cr. Mărculescu, A. Petruş and I. Matei, *Studii şi Cercetări Sti. Chim., Fil. Iaşi*, **10**, 261 (1959).

[7] R. C. Fuson and H. O. House, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 4107 (1949).

[8] A. Caraculacu, Cr. Mărculescu, A. Petruş, E. Cocea and I. Matei, *Studii şi Cercetări Sti. Chim., Fil. Iaşi*, **10**, 247 (1959).

product (III) ([illegible] g) were placed in a flask equipped with a thermometer, stirrer and dropping funnel maintaining the temperature at [illegible]. To this solution, cooled at 0°, a mixture of [illegible] ([illegible] g) and sulphuric acid ([illegible] ml), was introduced over a 2 hrs period. The stirring of the mixture of reaction was continued for 30 minutes and then poured into ice water and neutralized with ammonia. The crude product after recrystallization from ethanol gave m.p. [illegible].

[illegible] (V). The phosgenation of product (IV) was carried out in a previously described installation.[1] The product (V) [illegible] g, well dried and [illegible] ([illegible] ml) was introduced in a three necked flask. Through the reaction mixture a dry phosgene stream was passed for [illegible] hrs, maintaining the temperature between [illegible]. The phosgenation was continued at [illegible] for [illegible] hr. The excess of phosgene was recovered from the installation and the crude product filtered. The solvent was partially removed by distilling under reduced pressure and the corresponding diisocyanate was crystallized [illegible] crystals m.p. [illegible]. The analysis of the complex of [illegible] with piperidine gave the following result:

[illegible] Calcd.: N, [illegible]
Found: N, [illegible]; [illegible]%.

[illegible] (VI) was prepared by nitration of [illegible] with potassium nitrate in the presence of sulphuric acid under the same conditions as previously described for product (III). [illegible] was obtained by reduction of [illegible] with powdered iron and hydrochloric acid in ethanol–water medium.[2] [illegible] was prepared by the oxidation method [illegible] in an alkaline medium.[3] The product (VI) is insoluble in water and little soluble in organic solvents, and was recrystallized from ethanol and benzene; m.p. [illegible]. It is not mentioned in the literature, but its isomer is known, m.p. [illegible].

The diacetyl derivative has m.p. [illegible]. The analysis of product (VI) gave the following result:

[illegible] Calcd.: N, [illegible]
Found: N, [illegible]; [illegible]%.

The product (VI) was dissolved in [illegible] or in [illegible] and the corresponding dihydrochloride (VII) was prepared by treating with hydrochloric acid. The analysis of dichloride gave the following result:

HCl Calcd.: [illegible]
Found: [illegible]; [illegible]%.

[illegible] diisocyanate. The product (VIII) well dried, was phosgenated under the same conditions and with the same installation as product (V). The corresponding diisocyanate was crystallized [illegible] product, m.p. [illegible]. It reacts with piperidine and gave a complex, with the following result:

[illegible] Calcd.: N, [illegible]
Found: N, [illegible]; [illegible]%.

The analysis of the diisocyanate gave the results:

[illegible] Calcd.: N, [illegible]
Found: N, [illegible]; [illegible]%.

---

[1] [illegible], Studii si Cercetari St. Chim., [illegible], [illegible] ([illegible]).

[2] [illegible], J. Amer. Chem. Soc., [illegible] ([illegible]).

[3] [illegible], Studii si Cercetari St. Chim., [illegible] ([illegible]).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 847–861 (1966)

LA SÉDIMENTATION ET L'AGRÉGATION DES PARTICULES D'HYDROXYDES ET D'OXYDES D'ALUMINIUM

ALA NICOLESCU et MARIA GRUIA

Institut de Chimie Organique de l'Académie, Bucarest

Reçu le 20 décembre 1965

Les variétés d'hydroxydes et d'oxydes d'aluminium obtenues à partir de diverses matières premières et d'additifs tensio-actifs introduits dans le milieu de précipitation, se comportent differément dans le processus de sédimentation. En fonction de la nature de la poudre, qui forme la suspension, la sédimentation se produit par dépôt ou par stratification. La grandeur des particules est influencée, elle-aussi, par le pH ainsi que par l'additif tensio-actif du milieu de formation de l'hydroxyde d'aluminium. Les valeurs des constantes d'agrégation présentent d'importantes différences entre les divers oxydes d'aluminium, ce qui démontre que les forces d'adhésion se manifestent fortement dans ce cas. On constate une dépendance directe entre la valeur de la constante d'agrégation et le volume de sédiment, à l'équilibre, des suspensions fortement agrégées.

L'étude des propriétés caractéristiques des particules secondaires d'hydroxydes et d'oxydes d'aluminium nous permet d'apprécier la reproductibilité des méthodes de préparation, ainsi que de préciser certaines relations entre les propriétés texturales et celles d'utilisation des alumines, comme support, catalyseurs ou comme agents de séchage.

Toute une série d'auteurs ont étudié – par la méthode de sédimentation – certaines propriétés de l'Al_2O_3. Ainsi, Keizo Suzuki[1] a déterminé les volumes de sédimentation d'une poudre d'oxyde d'aluminium dans des liquides organiques purs, notamment : benzène, nitrobenzène, aniline et alcool amylique, et il a analysé la lyophilie de ces systèmes.

Hassett et Freshwater[2] étudient la sédimentation des suspensions d'alumine en rapport avec l'agitation turbulente des couches, en évaluant la concentration des zones individuelles en fonction du temps.

Ferenk[3] fait une analyse de la sédimentation des suspensions d'hydroxyde d'aluminium et on arrive à déduire que la dimension des granules est comprise entre 13–50 μ.

---

[1] K. Suzuki, *J. Chem. Soc. Japan*, **62**, 888 (1941).

[2] N. J. Hassett et D. C. Freshwater, *Dechema Monograph.*, **32**, 251 (1959).

[3] Enn. Ferenk, *Aluminium*, **2**, 148 (1950).

Kellog et Holley[4] effectuent le contrôle de la précipitation du trihydrate d'aluminium en mesurant la dimension des particules. Avdeev[5] poursuit, par la méthode de sédimentation, la dynamique de transformation de l'oxyde d'aluminium amorphe dans l'oxyde cristallin, à mesure que s'élève la température de calcination.

Le comportement des différentes variétés d'hydroxydes et d'oxydes d'aluminium, lors de la sédimentation dans un liquide non polaire, n'a pas encore été étudié. Il est tout aussi intéressant de connaître quelle est la différence, s'il en existe une, entre les vitesses de sédimentation des particules, le volume de sédiment à l'équilibre, la polydispersion des échantillons et d'autres propriétés pouvant être, ultérieurement, rattachées à l'activité catalytique de l'alumine ou à son utilisation comme support.

Une autre hypothèse poursuivie dans nos travaux se réfère à la recherche de l'influence de certains additifs tensio-actifs, introduits dans le milieu de précipitation, sur la texture des produits formés et sur l'agrégation des particules secondaires. Notre étude apporte une série de données expérimentales aussi dans ce domaine.

MÉTHODE DE TRAVAIL

On a utilisé une quantité pesée de produit (0,5 g) sous forme de poudre normalisée (passée par un tamis de 0,16), qui a été introduite dans des cylindres verticaux gradués de 10 ml, au diamètre de 1 cm. On évite ainsi l'influence du rayon du récipient, parce qu'il est bien connu que la pression des particules supérieures sur celles inférieures est différente aux diverses hauteurs de sédimentation.

Comme la vitesse de decroissement de l'interface dépend de la hauteur de la suspension, nous avons utilisé, pour exprimer les résultats, « le volume sédimenté » (terme indiquant le volume de liquide au-dessus de la suspension opaque) qui ne dépend pas de la forme physique du récipient. Ce qui concorde aussi avec le travail de Garner et collab.[6].

Au-dessus de l'échantillon pesé on a adjoint jusqu'au signe, le liquide de dispersion non polaire, formé d'un mélange d'hydrocarbures paraffiniques, mélange ayant les caractéristiques suivantes : $d_4^{20} = 0{,}818$; $\eta^{20} = 0{,}0425$ p.

Les échantillons ont été agités pendant 2 minutes ; on a mesuré ensuite, à des intervalles déterminés, le volume sédimenté jusqu'au moment où la suspension ne s'est plus déposée. Le volume occupé par cette suspension, en équilibre avec le milieu de dispersion, constitue le volume final du sédiment.

Les échantillons d'oxydes et d'hydroxydes d'aluminium utilisés ont été préparés par nous, selon les méthodes décrites dans une autre étude.[7] Avant chaque détermination, les échantillons ont été séchés à 120°. Les échantillons d'hydroxydes et d'oxydes d'aluminium étudiés dans cet ouvrage sont notés dans le tableau 1, dans lequel on a inscrit aussi la matière première d'origine.

---

[4] K. B. Kellog et C. H. Holley, *Ext. Met. Aluminium*, **1**, 191 (1963).

[5] N. I. Avdeev, *Kolloid. Zhur.*, **26**, 273 (1964).

[6] F. H. Garner, C. W. Nutt et M. F. Mihtadi, *J. Inst. Petroleum*, **39**, 676 (1953).

[7] A. Nicolescu et M. Gruia, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 1255 (1965).

Tableau 1

Notation et provenance des échantillons d'hydroxyde et d'oxyde d'aluminium

Série	Numéro de l'échantillon		L'hydroxyde d'aluminium provient de :	Additif tensio-activ	Observations
	hydroxyde	oxyde			
Z	HZ-2	Z-2	Solution d'azotate d'aluminium 15 %, précipitation faite en milieu acide	—	1. Tous les échantillons, après avoir été précipités, ont été immédiatement filtrés à la centrifuge, lavés jusqu'à l'élimination des ions étrangers et séchés ensuite à 120°C 2. Les additifs tensio-actifs ont été introduits dans le milieu de précipitation. 3. Tous les hydroxydes ont été transformés en oxydes, par calcination à 540°C, pendant 4 heures
	HZ-18	Z-18	Solution d'azotate d'aluminium 6 % ; précipitation faite en milieu alcalin	—	
	HZ-20	Z-20	Solution d'azotate d'aluminium 18 % ; précipitation faite en milieu alcalin	—	
	HZ-21	Z-21	Comme HZ-20 +	acétone	
	HZ-22	Z-22	Comme HZ-20 +	Détergent	
	HZ-23	Z-23	Comme HZ-20 +	C.M.C.	
	HZ-35	Z-35	Comme HZ-20 +	alcool isopropylique	
I	HI-24	I-24	Hydrolyse de l'isopropylate d'aluminium	—	
	HI-25	I-25	Comme HI-24 +	acétone	
	HI-26	I-26	Comme HI-24 +	détergent	
	HI-27	I-27	Comme HI-24 +	C.M.C.	
A	HA-1	A-1	Précipitation de l'aluminate de potassium	—	
	HA-32	A-32	Comme HA-1 +	acétone	
	HA-33	A-33	Comme HA-1 +	alcool isopropylique	
	HA-34	A-34	Comme HA-1 +	C.M.C.	

PRÉSENTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS

1. *La variation de la vitesse de sédimentation*

Il est bien connu que la vitesse de sédimentation des suspensions est déterminée, en premier lieu, par la structure du système qui sédimente[8] et qui dépend : du nombre des particules sur l'unité de volume, de la dimension et de la forme de la particule, ainsi que de la puissance des forces d'adhésion entre les particules. La vitesse de sédimentation dépend aussi de la température, de la tension superficielle du milieu dans lequel se produit la sédimentation ; elle augmente avec l'accroissement du degré d'agrégation des particules et, par conséquent, avec le diamètre moyen de l'agrégat.[9] En même temps, on a également mis en évidence les influences des phénomènes électriques capillaires.[10]

Les données que nous présentons dans cet ouvrage sont groupées en trois séries, selon la matière première de base, à partir de laquelle on a préparé des hydroxydes d'aluminium, à savoir : l'azotate d'aluminium (série Z), l'isopropylate d'aluminium (série I) et l'aluminate de potassium (série A) (tableau 1).

La modification de la texture des échantillons obtenus a été réalisée à l'aide de substances tensio-actives adjointes au milieu de précipitation, telles que : l'acétone, la carboxyméthylcellulose (CMC), l'alcool isopropylique, un détergent non ionogène.[7]

Les résultats expérimentaux sont présentés dans les figures 1, 2, 3 et 4.

Sur la figure 1 on montre la variation du volume sédimenté, en fonction du temps de déposition des échantillons d'oxyde d'aluminium de la série Z, préparés à un pH différent et ayant une concentration variable des solutions initiales (échantillons Z-20, Z-18 et Z-2).

Nous remarquons que le pH du milieu de précipitation joue un rôle très important dans la formation des particules secondaires. La sédimentation de l'alumine obtenue en milieu acide (Z-2, courbe n° 3) se fait par stratification, tandis que l'alumine obtenue à un pH alcalin, quelle que soit la concentration (courbes 1 et 2) sédimente par dépôt. Les vitesses de sédimentation sont très différentes.

Dans la figure 2 on présente une série de courbes de sédimentation de l'alumine de la série Z, obtenue en présence des additifs tensio-actifs, acétone et CMC (HZ-21, Z-21, HZ-23 et Z-23). Dans ce cas, toutes les courbes ont une marche monotone et la sédimentation se produit par dépôt. La position des courbes, ainsi que la valeur finale du sédiment varie d'un échantillon à l'autre.

Dans la figure 3 on présente les courbes de sédimentation des hydroxydes et des oxydes d'aluminium obtenus à partir de l'isopropylate d'aluminium (série I) seul (HI-24, courbe 1 et I-24, courbe 2), ainsi qu'en présence des additifs acétone (HI-25, I-25, courbes 3 et 4, fig. 3) et carboxyméthylcellulose (HI-27 et I-27, courbes 5 et 6, fig. 3).

---

[8] F. Szantó, « IVe Congr. Intern. Détergence B VI », 21, Bruxelles, 1964.

[9] Th. Steudel, *Kolloid-Z.*, **200**, 37 (1964) ; IVe Congr. Intern. Détergence B VI, 20, Bruxelles, 1964.

[10] G. A. H. Elton, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1317 (1951).

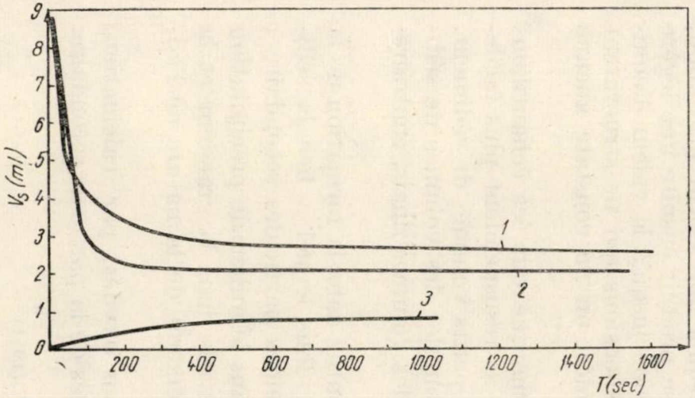


Fig. 1. — La vitesse de sédimentation des échantillons d'oxyde d'aluminium de la série Z, préparés à des pH et à des concentrations différentes.

Courbe 1 — l'alumine Z-20 (milieu alcalin) ; Courbe 2 — l'alumine Z-18 (milieu alcalin) : Courbe 3 — l'alumine Z-2 (milieu acide).

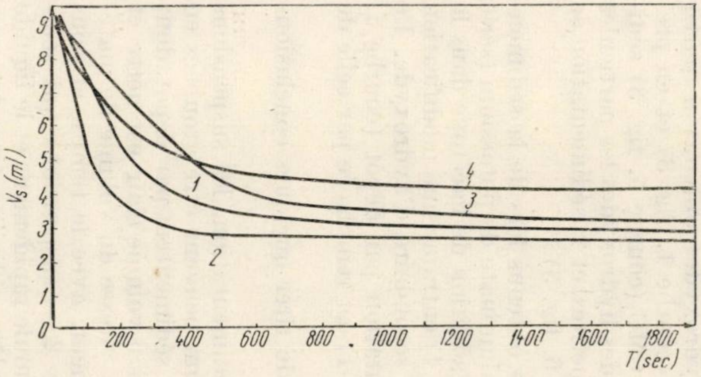


Fig. 2. — La vitesse de sédimentation des échantillons d'hydroxyde et d'oxyde d'aluminium de la série Z, préparés en présence d'additifs.

Courbe 1 — l'hydroxide HZ-21 ; Courbe 2 — l'alumine Z-21 ; Courbe 3 — l'hydroxyde HZ-23 ; Courbe 4 — l'alumine Z-23.

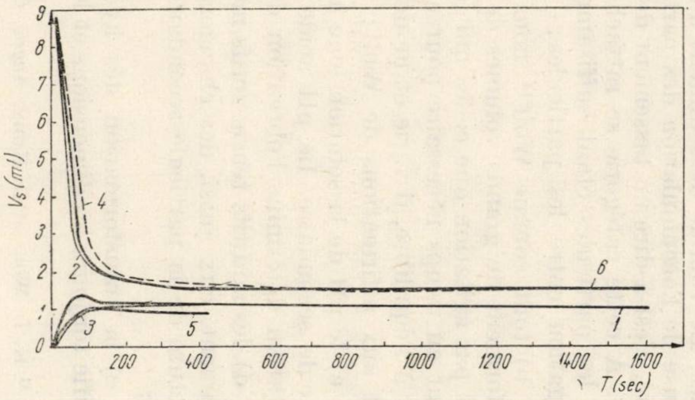


Fig. 3. — La vitesse de sédimentation des hydroxydes et des oxydes d'aluminium de la série I.

Courbe 1 — l'hydroxyde HI-24 ; Courbe 2 — l'alumine I-24 ; Courbe 3 — l'hydroxyde HI-25 ; Courbe 4 — l'alumine I-25 ; Courbe 5 — l'hydroxyde HI-27 ; Courbe 6 — l'alumine I-27.

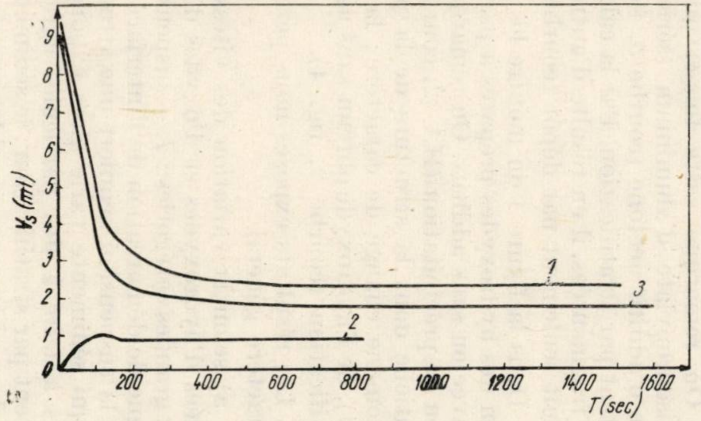


Fig. 4. — La variation de la vitesse de sédimentation des hydroxydes de la série A.

Courbe 1 — l'hydroxyde HA-1 ; Courbe 2 — l'hydroxyde HA-32 ; Courbe 3 — l'hydroxyde HA-34.

On remarque cette fois-ci que les hydroxydes obtenus à partir de l'isopropylate d'aluminium (série I) seul (courbe 1, fig. 3) et en présence d'additif acétone (courbe 3, fig. 3) et CMC (courbe 5, fig. 3) sédimentent par stratification. Par la calcination des hydroxydes les particules sont fragmentées, il en résulte d'autres, plus petites, et la sédimentation se produit seulement par dépôt (courbes 2,4 et 6, fig. 3).

Dans la figure 4 on montre les résultats obtenus lors de la sédimentation des hydroxydes préparés à partir de l'aluminate de potassium (série A), avec ou sans additifs. On remarque que l'addition de l'acétone dans le milieu de précipitation (HA-32, courbe 2, fig. 4) entraîne une modification essentielle dans la structure de la particule secondaire d'hydroxyde. Le phénomène change de caractère ; la sédimentation par dépôt (courbe 1, fig. 4), de l'hydroxyde obtenu sans additif (A-1) est remplacée par celle de stratification (courbe 2, fig. 4).

Les résultats exposés nous permettent de tirer quelques conclusions à caractère général :

a) selon la variation des vitesses de sédimentation, les suspensions formées d'hydroxydes et d'oxydes d'aluminium peuvent être groupées en deux grandes catégories : *1.* — suspensions qui sédimentent par dépôt, dont la ligne de démarcation de l'interface suspension-volume clair est nette et dont la suspension acquiert une structure. La vitesse du volume de matériel qui sédimente varie alors exponentiellement, avec le temps, et nous avons à faire à des particules agrégées,[6] et *2.* — suspensions qui sédimentent par stratification ; le sédiment s'accumule rapidement et le liquide d'au-dessus demeure trouble jusqu'à la complète sédimentation des particules. Le volume de sédiment augmente jusqu'à une valeur maximum, à cause de l'accumulation des particules ; il se produit ensuite une légère baisse, c'est-à-dire un tassement de la suspension jusqu'à la valeur d'équilibre. À cette catégorie se rattachent les suspensions qui ne structurent pas, les particules étant suffisamment grandes ; on ne constate aucune agrégation entre les particules ;

b) tout comme Wolf[11] nous avons remarqué que les échantillons qui forment de grands volumes de sédiment, se resuspendent plus facilement par agitation que celles qui forment de petits volumes de sédiment. Quant au temps nécessaire pour un dépôt complet des volumes de sédiment à l'équilibre, il varie et ne dépend pas des volumes finals, contrairement aux affirmations de Wolf ;

c) le pH de la solution joue un rôle essentiel dans la formation de la particule secondaire. Le pH acide du milieu dans lequel a lieu la sédimentation détermine l'obtention de plus grandes particules secondaires ;

d) les additifs tensio-actifs introduits dans le milieu de précipitation entraînent, eux aussi, des changements essentiels dans la grandeur et la structure de la particule secondaire, qui dépendent de la nature de l'additif ;

e) la transformation des hydroxydes en oxydes, par calcination, modifie toujours les dimensions et les propriétés de la particule secondaire.

---

[11] K. L. Wolf et D. Kuhn, *Angew. Chem.*, **63**, 277 (1951).

Les modifications de grandeur et de structure des hydroxydes lors de leur passage en oxydes, dépendent en une grande mesure de l'empaquetage et de la structure de l'hydroxyde formé tout d'abord ; elles dépendent donc, avant toute chose, des conditions de préparation de ce dernier.

2. *La constante d'agrégation*

La sédimentation des particules dans un milieu liquide ne se produit pas sans encombre[12, 13] parce que les particules de la poudre qui sédimente se trouvent dans une permanente interaction ; elles s'agrègent dans des unités plus ou moins grandes (flocons), qui, pendant la sédimentation, entrent à leur tour en interaction avec des particules individuelles ou bien avec d'autres flocons ; il se produit donc une agrégation intermédiaire. La conséquence de ces faits est que dans le milieu de sédimentation se produit l'agrégation ainsi que la dispersion des particules ; cela a comme résultat l'obtention d'une valeur moyenne constante. L'agrégation détermine le processus de dépôt d'une suspension et la structure du sédiment formé.

Les processus qui ont lieu à l'interface solide-liquide dépendent de la nature et de la structure des substances qui viennent en contact. Les solides présentent différentes structures superficielles moléculaires et les liquides possèdent en général des surfaces et des interfaces homogènes. Lors de la sédimentation des poudres dans des liquides non polaires, il existe toujours une grande tendance vers l'agrégation, tendance qui faiblit au fur et à mesure que le milieu de dispersion est plus polaire.[14,15]

Le volume du sédiment à l'équilibre, ainsi que la vitesse de sédimentation dépendent de la dispersion respective du système et de l'état d'agrégation dans le milieu. Cette agrégation des particules dans le milieu de sédimentation peut se produire de deux manières : *a*) par agrégation adhérente, dans laquelle les particules se touchent directement, en formant un agrégat (les collisions des particules solides entraînent la manifestation des forces d'adhésion), ce genre d'agrégation ayant lieu dans les liquides très purs et non polaires ; *b*) l'agrégation par liaison, où l'union des particules se fait par l'intermédiaire d'un troisième composant.

L'évaluation quantitative de l'agrégation a été formulée par Garner et ses collab.[6] et développée ensuite par Steudel[9] sous la forme de la constante d'agrégation K_A. La grandeur de cette constante dépend de l'équilibre de formation des agglomérats et de leur redispersion dans des particules individuelles ; elle est calculée à partir de la relation :

$$\ln\left(\frac{VS_t - VS_e}{VS_0 - VS_e}\right) = - K_A . t$$

dans laquelle VS_t représente le volume de sédiment au moment t ; VS_e, le volume de sédiment à l'équilibre et VS_0, le volume initial de la suspension. La constante d'agrégation K_A peut être considérée comme une constante d'équilibre, dans la formation et la dispersion des agrégés.

---

[12] P. A. Rehbinder, *Z. phys. Chem.*, A **146**, 63 (1930).

[13] F. H. Garner, C. W. Nutt et M. F. Mihtadi, *J. Inst. Petroleum*, **38**, 986 (1952).

[14] K. L. Wolf, *Deutsche Farb. Z.*, **1954**, 377.

[15] E. Bischoff, *Deutsche Farb. Z.*, **1959**, 275 ; *Kolloid-Z.*, **168**, 8 (1960).

La constante d'agrégation est d'autant plus grande que la formation des agrégés est plus accentuée, et elle dépend de la nature de la poudre, du milieu de sédimentation, de la température de travail. L'accroissement de la polarité du milieu réduit la constante d'agrégation, qui baisse aussi avec l'augmentation de la température.

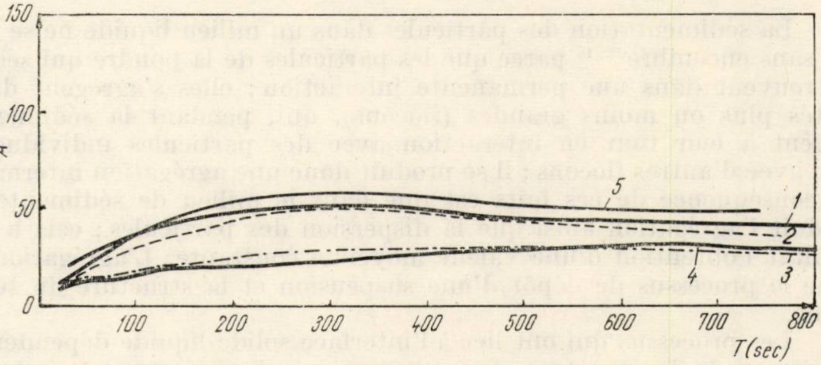


Fig. 5. — La variation de K_A de l'hydroxyde d'aluminium de la série Z.
Courbe 1 – l'hydroxyde HZ-20; Courbe 2 – l'hydroxyde HZ-21; Courbe 3 – l'hydroxyde HZ-22; Courbe 4 – l'hydroxyde HZ-23; Courbe 5 – l'hydroxyde HZ-35.

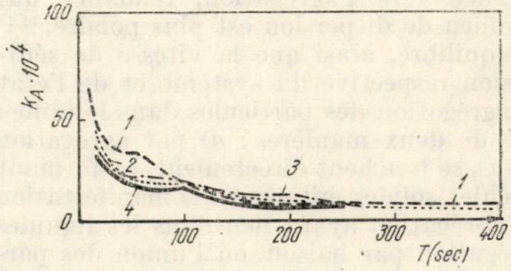


Fig. 6. — La variation de K_A de l'hydroxyde d'aluminium de la série I.
Courbe 1 – l'hydroxyde HI-24; Courbe 2 – l'hydroxyde HI-25; Courbe 3 – l'hydroxyde HI-26; Courbe 4 – l'hydroxyde HI-27.

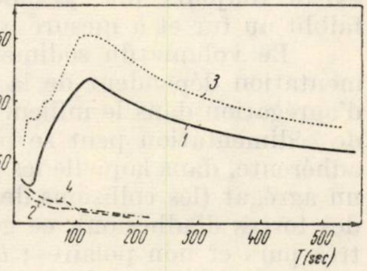


Fig. 7. — La variation de K_A de l'hydroxyde d'aluminium de la série A.
Courbe 1 – l'hydroxyde HA-1; Courbe 2 – l'hydroxyde HA-32; Courbe 3 – l'hydroxyde HA-33; Courbe 4 – l'hydroxyde HA-34.

La constante d'agrégation peut caractériser la capacité d'agglomération des poudres dans les liquides et la variation de l'agglomération en présence des additifs pouvant produire la floculation.

Dans les pages suivantes, nous présenterons les résultats obtenus, qui se rapportent à la variation de la constante d'agrégation, en fonction du procédé de préparation de l'hydroxyde et de l'oxyde d'aluminium respectif.

Les données sont inscrites dans les figure 5, 6, 7, 8, 9 et 10.

Les courbes d'agrégation du hydroxyde d'aluminium obtenu par différentes voies (Série Z, I et A) (fig. 5, 6 et 7) permettent de constater que la variation de K_A est assez petite, pratiquement constante pour chaque série, à l'exception de l'hydroxyde obtenu par la précipitation de l'aluminate de potassium sans additif (HA-1) (courbe 1, fig. 7) et avec additif de CMC (HA-34, courbe 3, fig. 7).

Dans le cas de l'hydroxyde d'aluminium obtenu par l'hydrolyse de l'isopropylate d'aluminium (série I) (fig. 6) on remarque une légère baisse des valeurs de K_A. Cela veut dire que leur sédimentation est accompagnée d'un processus de dispersion.

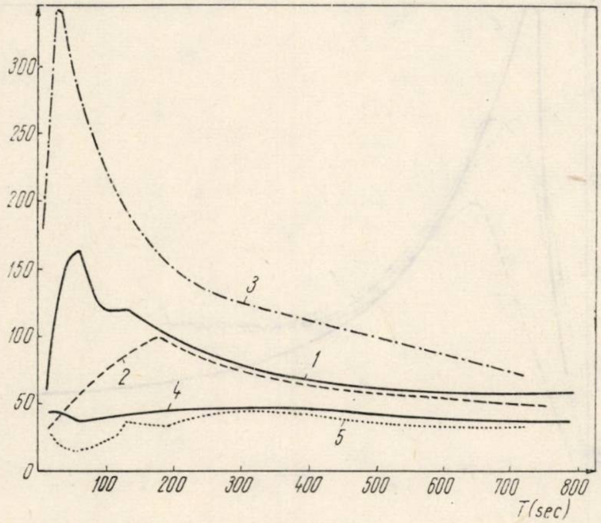


Fig. 8. — La variation de K_A de l'oxyde d'aluminium de la série Z.

Courbe 1 — l'alumine Z-20 ; Courbe 2 — l'alumine Z-21 ; Courbe 3 — l'alumine Z-22 ; Courbe 4 — l'alumine Z-23 ; Courbe 5 — l'alumine Z-35.

On peut affirmer en général, à part les quelques exceptions déjà mentionnées, que, dans nos conditions, les hydroxydes d'aluminium ne subissent aucune agrégation dans le processus de sédimentation ; par conséquent, la loi de Stockes est valable et les rayons équivalents des particules qui sédimentent et qui peuvent être calculés à partir de la vitesse de sédimentation, correspondent donc aux rayons réels.

La surface de l'hydroxyde d'aluminium est fortement lyophobe envers le milieu non polaire choisi pour la sédimentation, à cause des groupes hydroxyles qu'elle contient. Comme suite, la surface n'est point mouillée par le milieu ; cela devrait favoriser l'agrégation. Mais, les forces électrostatiques de la surface sont probablement de telle nature, que l'on en arrive à constater que lors de la collision des particules solides, les forces d'adhésion ne se manifestent pas. Seulement dans le cas de l'hydroxyde obtenu à partir de l'aluminate de potassium (HA-1, courbe 1, fig. 7) et en présence de l'additif CMC à l'aluminate de potassium (HA-34, courbe 3, fig. 7), les forces d'adhésion exercent leur attraction et l'agrégation des particules se produit. Dans le cas de ces hydroxydes la surface contient en outre des groupes OH, des ions de K^+, qui ont une charge différente ; cela détermine une hétérogénéité du champ électrostatique de la surface, et il nous est permis de croire que c'est elle qui constitue la source des forces d'adhésion.

La conclusion à laquelle on peut arriver après l'examen des courbes des figures 5, 6 et 7 est que les types d'hydroxydes d'aluminium se différencient selon la matière première d'origine.

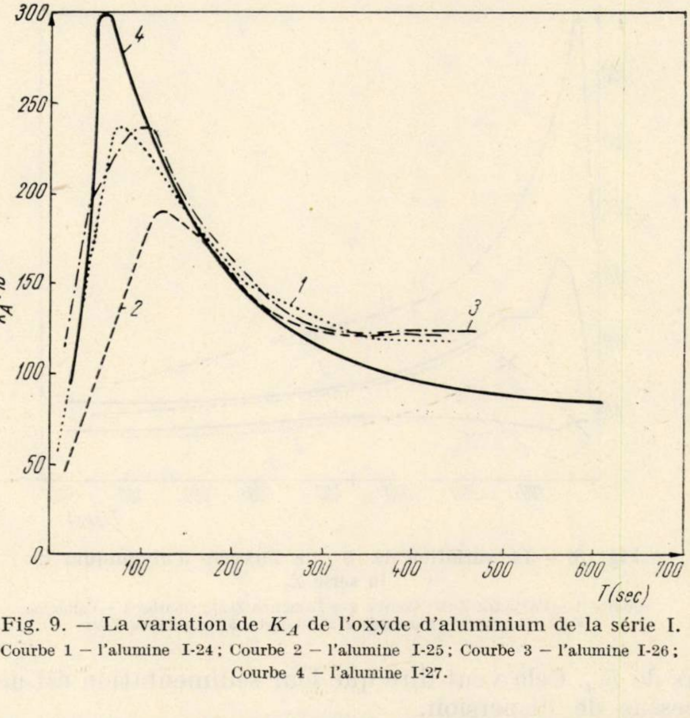


Fig. 9. — La variation de K_A de l'oxyde d'aluminium de la série I.
Courbe 1 — l'alumine I-24 ; Courbe 2 — l'alumine I-25 ; Courbe 3 — l'alumine I-26 ; Courbe 4 — l'alumine I-27.

Dans le cas des oxydes d'aluminium, les courbes d'agrégation sont très différentes. Elles sont représentées dans les figures 8, 9 et 10. Pour l'oxyde d'aluminium de la série Z, les constantes d'agrégation sont présentées dans la figure 8. L'oxyde d'aluminium obtenu sans aucun additif (Z-20, courbe 1, fig. 8), présente une agrégation primaire marquée, suivie par une dispersion, une légère agrégation intermédiaire étant intercalée entre les deux. L'introduction du détergent (Z-22, courbe 3, fig. 8) dans le milieu de précipitation, produit une alumine dont la force d'adhésion est très grande, au commencement de la sédimentation ; le système subit une structuration seulement après un certain temps. L'additif acétone (Z-21, courbe 2, fig. 8) réduit le degré d'agrégation, les constantes d'agrégation baissent beaucoup, et le maximum est déplacé en temps. En présence des additifs comme CMC (Z-23, courbe 4, fig. 8) et alcool isopropylique (Z-35, courbe 5, fig. 8) on obtient des alumines n'ayant aucune force d'adhésion ; leurs constantes d'agrégation sont à peu près du même ordre de grandeur.

Les maximums des constantes d'agrégation sont les résultantes de deux processus contraires qui concourent au même but — le processus d'agrégation des particules et le processus de dispersion des agrégats.

Comme on l'a déjà affirmé, c'est probablement l'hétérogénéité électrostatique de la surface qui détermine la manifestation des forces d'adhésion entre les particules qui entrent en collision pendant la sédimentation. Selon Wolf[11] la vitesse de sédimentation sera d'autant plus grande, que les particules liquides seront concentrées ou polarisées plus faiblement à la surface de séparation solide-liquide et par conséquent, à mesure que les forces électrostatiques de répulsion entre les particules de la poudre augmenteront.

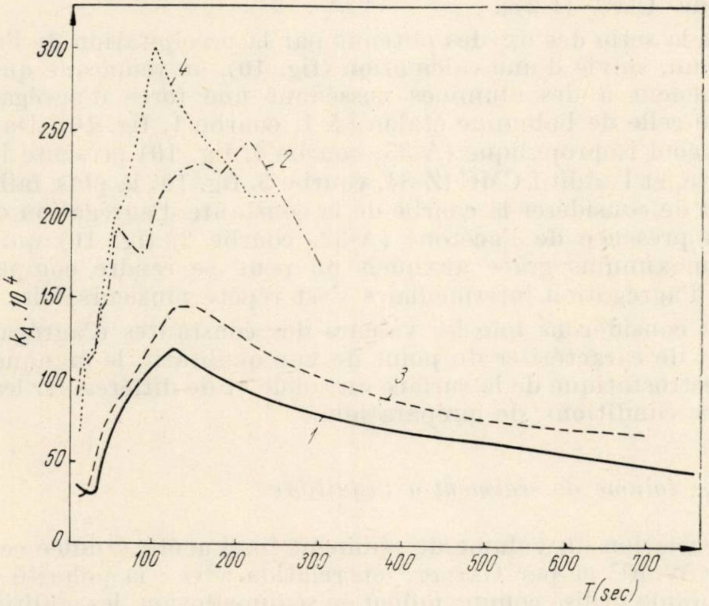


Fig. 10. — La variation de K_A de l'oxyde d'aluminium de la série A.
Courbe 1 – l'alumine A-1; Courbe 2 – l'alumine A-32; Courbe 3 – l'alumine A-34; Courbe 4 – l'alumine A-33.

La différence marquée entre les courbes des constantes d'agrégation des oxydes d'aluminium obtenus par la calcination des hydroxydes de la série Z, indique que le processus de déshydratation des hydroxydes se produit de manière différente, et que la surface formée présente un champ électrostatique hétérogène. Dans le cas des additifs de CMC (Z-23) (courbe 4, fig. 8) et d'alcool isopropylique (Z-35, courbe 5, fig. 8), introduits dans le milieu de formation du gel, la surface formée par la calcination du gel contient fort probablement plusieurs groupes hydroxyles ; comme suite, leur comportement lors de la sédimentation ressemble à celui des hydroxydes respectifs.

Les oxydes d'aluminium obtenus à partir de l'isopropylate d'aluminium (série I) (fig. 9) présentent des constantes d'agrégation agrandies.

Dans ce cas-là, l'influence des additifs se reflète ainsi : l'acétone (I-25, courbe 2, fig. 9) diminue et déplace légèrement le maximum de la constante d'agrégation, par rapport à l'alumine étalon préparée à partir de l'isopropylate (I-24, courbe 1, fig. 9) ; le détergent (I-26, courbe 3, fig. 9) n'a pratiquement aucune influence, tandis que l'additif CMC (I-27, courbe 4, fig. 9) intensifie le maximum. Ce qui veut dire que la surface la plus disproportionnée, du point de vue électrostatique est celle de l'alumine obtenue à partir de l'isopropylate d'aluminium en présence de CMC (I-27).

Dans la série des oxydes obtenus par la précipitation de l'aluminate de potassium, suivie d'une calcination (fig. 10), on remarque que tous les additifs mènent à des alumines possédant une force d'agrégation plus grande que celle de l'alumine étalon (A-1, courbe 1, fig. 10). Dans ce cas, l'additif alcool isopropylique (A-33, courbe 4, fig. 10) présente l'influence la plus forte, et l'additif CMC (Z-34, courbe 3, fig. 10) la plus faible. Il est intéressant de considérer la courbe de la constante d'agrégation de l'oxyde obtenu en présence de l'acétone (A-32, courbe 2, fig. 10) qui présente plusieurs maximums grâce auxquels on peut se rendre compte, que le processus d'agrégation intermédiaire s'est répété plusieurs fois.

Nous considérons que les valeurs des constantes d'agrégation nous permettent de caractériser du point de vue qualitatif, le manque d'homogénéité électrostatique de la surface du solide et de différencier les produits selon leurs conditions de préparation.

3. *Le volume de sédiment à l'équilibre*

La variation du volume de sédiment final a été étudiée ces derniers temps par Wolf[11] et par Garner,[6] en relation avec : la polarité des molécules du liquide utilisé comme milieu de sédimentation, les additifs polaires adjoints aux liquides non polaires et avec la concentration de ces derniers.

Pour expliquer les grands volumes de sédiment, on a émis deux théories : celle de la solvatation, et celle des structures en chaîne stratifiées. Comme le mécanisme de sédimentation peut être interprété de manière satisfaisante en admettant la formation d'une chaîne et d'un réseau stratifié de particules et d'agrégats qui renferme du liquide dans les interstices, il est bien plus probable que cette structure persiste aussi dans le volume final de sédiment. La variation du volume de sédiment final est due à la force variable de frottement, à la force d'adhésion entre les particules, ainsi qu'à la constante diélectrique du milieu.

Nos résultats sur la variation du volume de sédiment à l'équilibre, obtenus dans le même milieu de sédimentation non polaire, pour les hydroxydes et les oxydes d'aluminium préparés de manière différente, sont inscrits dans les tableaux 2 et 3.

En examinant ces données, on constate que les structures les plus affinées s'obtiennent lorsqu'on utilise comme matière première l'azotate d'aluminium (série Z), tant pour les hydroxydes (tableau 2) que pour les oxydes (tableau 3), qui présentent les volumes de sédiment à l'équilibre, les plus élevés. Cela veut dire que les particules se touchent seulement dans quelques points et elles englobent une grande quantité de liquide. Cela résulte aussi des données de la dernière colonne des tableaux, qui représentent le volume de liquide du sédiment, par rapport au volume du solide.

Tableau 2

La variation de certaines propriétés des échantillons d'hydroxydes d'aluminium préparés de manière différente

No de l'échantillon	Densité réelle cm^3/g	Volume de pores ml/g	Volume de sédiment à l'équilibre ml	Durée de sédimentation jusqu'à l'équilibre sec	Constante d'agrégation $K_A \cdot 10^4$	Volume de liquide englobé per l'unité de volume de solide
HZ-20	2,12	0,64	2,80	1 800	37,9	4,05
HZ-21	1,71	0,42	2,80	2 100	33,4	4,60
HZ-22	1,91	0,12	3,40	2 700	21,8	9,56
HZ-23	2,15	0,58	2,95	2 520	21,2	4,66
HZ-35	2,13	—	3,15	1 800	39,6	
HI-24	2,38	0,41	1,10	360	30,7	1,63
HI-25	2,78	0,64	1,10	540	18,9	1,20
HI-26	2,68	0,33	1,10	270	19,0	2,13
HI-27	2,66	0,28	1,00	195	18,2	2,03
HA-1	2,42	—	2,25	1 440	76,8	—
HA-32	2,40	0,13	0,90	210	14,9	2,32
HA-33	2,44	0,22	1,00	180	19,0	2,01
HA-34	2,42	0,23	1,70	900	109,0	4,31

Tableau 3

La variation des propriétés des échantillons d'oxyde d'aluminium préparés de manière différente

No de l'échantillon	Densité réelle cm^3/g	Volume de pores ml/g	Volume de sédiment à l'équilibre ml	Durée de sédimentation jusqu'à l'équilibre sec	Constante d'agrégation $K_A \cdot 10^4$	Volume de liquide englobé per l'unité de volume de solide
Z-20	3,70	1,20	2,50	1 620	106,5	2,39
Z-21	3,32	1,31	2,50	1 920	68,3	2,10
Z-22	3,36	0,96	1,90	1 800	206,9	2,04
Z-23	3,74	1,16	4,10	1 440	41,1	5,31
Z-35	3,15	1,35	3,40	2 280	30,5	3,06
I-24	2,90	0,55	1,55	1 000	167,0	2,48
I-25	3,24	0,52	1,50	720	129,7	2,48
I-26	3,17	0,56	1,45	720	177,1	2,33
I-27	3,05	0,79	1,50	1 320	169,6	1,67
A-1	3,18	0,62	2,20	1 800	76,9	3,73
A-32	2,90	0,66	1,15	480	171,1	1,30
A-33	2,42	0,59	1,40	300	192,4	1,80
A-34	2,86	1,10	1,85	1 260	96,9	1,59

De petits volumes finals de sédiment s'obtiennent pour les hydroxydes et les oxydes de la série I, préparée à partir de l'isopropylate d'aluminium, avec et sans additifs, et de même, de la série A, obtenue à partir de l'aluminate de potassium avec des additifs.

Normalement, le volume de sédiment doit baisser, à mesure qu'augmente la densité réelle des poudres, quand la porosité est la même (par exemple, HI-24 ; HI-27 ; Z-35 ; Z-21 ; I-24 ; I-26) ; mais si la porosité s'accentue le volume de sédiment à l'équilibre doit augmenter également (comme par exemple dans les cas : Z-35 ; Z-36 ; A-33 ; A-34). Le temps de sédimentation, jusqu'à l'établissement de l'équilibre devrait être, lui aussi, plus long pour les échantillons à densité réelle plus petite et à grande porosité (comme exemple toute la série Z). Mais ces règles ne sont point respectées par tous les échantillons. On remarque, toutefois, que les mêmes échantillons qui présentent les constantes d'agrégation les plus élevées, donnent — en général — les volumes de sédiment à l'équilibre les plus réduits (comme exemple Z-22 ; I-27 ; A-33). Par conséquent nous pouvons affirmer que le mode d'agrégation des particules pendant la sédimentation détermine la structure du sédiment final.

Si nous prenons comme exemple l'échantillon Z-23, qui possède la plus grande densité réelle et un volume de pores similaire à d'autres échantillons (Z-35, Z-21, Z-20) aux densités réelles relativement réduites, nous constatons qu'il a toutefois un volume de sédiment à l'équilibre, visiblement plus élevé, avec un temps de dépôt, réduit. Pour ce cas-là, nous avons vu que, pratiquement, aucune agrégation des particules n'a lieu pendant la sédimentation. Cette dispersion se maintient aussi dans le volume final de sédiment, les particules isolées acquièrent une structure afin qu'il y ait peu de points de jonctions, et les interstices englobent beaucoup de liquide. On obtient une structure affinée. Nous croyons que ce comportement peut être attribué d'une part à l'état lyophobe de la surface des particules aux pores à grandes dimensions, et d'autre part à des forces de répulsion, plus accentuées entre les particules. La même situation se présente pour les échantillons Z-35 et Z-36.

Les faits présentés ci-dessus nous permettent de déduire qu'il n'existe pas de dépendance directe entre le volume de sédiment à l'équilibre et la durée de sédimentation ; il en ressort également une corrélation directe entre le volume final de sédiment, la densité réelle des poudres et le volume de pores. Dans les cas étudiés par nous, il existe une dépendance presque générale, entre le volume de sédiment à l'équilibre et la constante d'agrégation de la suspension, à savoir : à mesure que s'élève la valeur de la constante d'agrégation on voit se réduire le volume de sédiment final.

CONCLUSIONS

On a étudié le comportement lors de la sédimentation des poudres d'hydroxyde et d'oxyde d'aluminium, qui diffèrent selon les conditions de préparation, inscrites dans le tableau 1. Des données obtenues, il résulte que :

1. toutes les poudres d'hydroxydes et d'oxydes d'aluminium étudiées sont des systèmes polydisperses et forment des suspensions dans le milieu

non polaire utilisé, qui se différencient par le type de sédimentation (dépôt ou stratification), ainsi que par la vitesse de sédimentation des particules ;

2. la dimension des particules secondaires d'hydroxyde et d'oxyde d'aluminium est influencée d'une manière évidente par le mode de préparation de ces derniers. Le pH du milieu de précipitation, ainsi que les additifs tensio-actifs introduits dans le milieu de formation de l'hydroxyde d'aluminium sont les facteurs les plus importants de ce processus ;

3. les valeurs des constantes d'agrégation pour les suspensions d'hydroxydes d'aluminium sont réduites en général, et presque du même ordre de grandeur, dans chaque série qui utilise la même matière première (HZ, HI et HA) à l'exception de l'hydroxyde qui provient de l'aluminate de potassium seul (HA-1), ainsi qu'en présence de l'additif CMC (HA-34). Les oxydes d'aluminium se différencient fortement par leur constantes d'agrégation en fonction des conditions de préparation ; elles dépendent probablement de la non homogénéité électrostatique de la surface du solide ;

4. les volumes de sédiment à l'équilibre varient d'une poudre à l'autre, mais leur dépendance de certaines propriétés physiques, telles que le volume total de pores, la densité réelle, la durée de sédimentation, est une fonction complexe ;

5. on constate chez la plupart des suspensions à forte agrégation, une dépendance directe entre la grandeur du volume de sédiment à l'équilibre et la valeur de la constante d'agrégation, à savoir : plus la constante d'agrégation est grande, plus s'amoindrit le volume final de sédiment.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 863–867 (1966)

L'UTILISATION DES MEMBRANES POUR INDIQUER LE POINT D'ÉQUIVALENCE. II

ÉTUDE SUR LE COMPORTEMENT DE LA MEMBRANE DE PAPIER-PARCHEMIN IMPRÉGNÉE DE $BaSO_4$, POUR LA NEUTRALISATION DE CERTAINS ACIDES FAIBLES ET BASES

CANDIN LITEANU et MARIA MIOȘCU

Chaire de Chimie Analytique l'Université « Babeș-Bolyai », Cluj

Reçu le 3 janvier 1966

On a étudié les possibilités d'utilisation de la membrane de papier-parchemin imprégnée de $BaSO_4$, comme électrode indicatrice, aux titrages par neutralisation de certains acides faibles et bases. On a poursuivi le comportement de la membrane dans des solutions d'acide formique, tellurique, salicylique, benzoïque, acétique, monochloracétique, phosphorique, oxalique, ainsi que dans un mélange d'acide sulfurique et acétique, les titrages étant exécutés par l'hydroxyde de sodium. On a étudié également le comportement dans des solutions d'hydroxyde de baryum, calcium, ammonium, méthylamine et éthylène-diamine, les titrages étant exécutés par l'acide chlorhydrique. À l'exception du titrage du mélange de l'acide sulfurique et acétique et de l'hydroxyde de baryum, dans tous les autres cas il est nécessaire d'ajouter à la solution à titrer du sulfate de sodium.

Dans un ouvrage antérieur,[1] nous avons étudié les possibilités d'application de la membrane de papier-parchemin imprégnée de $BaSO_4$ comme électrode indicatrice pour le titrage par neutralisation des acides et des bases fortes. Cette membrane est perméable aux ions H^+ et OH^-, complètement imperméable aux ions Ba^{2+} et SO_4^{2-}, ayant une perméabilité plus ou moins accentuée aux autres ions.

Dans le présent ouvrage nous avons étudié le comportement de la membrane de papier-parchemin imprégnée de $BaSO_4$ dans les solutions de certains acides faibles et bases, afin de l'utiliser pour l'indication du point d'équivalence.

On a étudié la comportement de la membrane par rapport aux acides suivants : oxalique ($K_1 = 7{,}50.10^{-2}$), phosphorique ($K_1 = 7{,}52.10^{-3}$), chloracétique ($K = 1{,}55.10^{-3}$), salicylique ($K_1 = 1{,}06.10^{-3}$), formique ($K = 1{,}77.10^{-4}$), benzoïque ($K = 6{,}3.10^{-5}$), acétique ($K = 1{,}75.10^{-5}$), tellurique ($K_1 = 6.10^{-7}$), ainsi que dans le mélange d'acide sulfurique et acétique.

---

[1] C. LITEANU et M. MIOȘCU, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 903 (1965)

Dans tous les cas mentionnés il est absolument nécessaire d'ajouter à la solution de l'acide qu'on titre Na_2SO_4. Sans cela, le potentiel de la membrane diminue graduellement arrivant au bout d'un certain temps au potentiel zéro. L'explication consiste dans le fait que, à côté de la perméabilité aux ions H^+, la membrane est partiellement perméable également aux différents anions, le degré de cette perméabilité différant d'un anion à l'autre.

Le potentiel de membrane ayant le caractère d'un potentiel d'équilibre Donnan, par l'addition d'un anion capable de pénétrer par la membrane par le côté négatif (externe), cet équilibre se dérange, ce qui se manifeste par la diminution du potentiel de membrane.[2] En présence des ions SO_4^{2-} adsorbés par préférence à la surface du précipité du $BaSO_4$, qui se trouve en contact avec la solution externe, la possibilité de pénétration des anions est beaucoup diminuée par la barrière du potentiel négatif ainsi stabilisée. En général, la concentration de Na_2SO_4 utilisée a été 0,05 n.

Parmi les acides étudiés, les anions formiques et benzoïques ont prouvé avoir une influence particulièrement grande sur le potentiel de la membrane. Dans la présence de ces anions l'électrode membrane ne fonctionne pas bien.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans la solution de (H_6TeO_6 0,1 n + Na_2SO_4 0,05 n) on enregistre une diminution du potentiel de la membrane (de 596 mV à 322 mV), ce qui s'explique par le fait que l'acide tellurique est un acide faible. Malgré cela, on peut titrer l'acide tellurique 0,1 n avec NaOH 0,1 n au point d'équivalence correspondant au titrage du premier ion de H^+, en enregistrant un saut de potentiel. La courbe de titrage est donnée dans la figure 1. Le titrage s'exécute à une erreur de −0,8 % calculée par rapport au résultat obtenu par le dosage gravimétrique, les résultats étant reproductibles.

Le titrage des acides acétique et chloracétique découle dans de meilleures conditions, les potentiels du départ étant pour l'acide acétique 0,1 n 378 mV, et pour l'acide monochloracétique 579 mV. Les courbes de titrage se trouvent dans les figures 1 et 2.

Grâce à sa solubilité réduite, l'acide salicylique est titré indirectement, à savoir : sur la quantité d'acide solide utilisée on a ajouté un excès de solution de NaOH 0,1 n, excès qui est retiré par la solution de H_2SO_4 0,1 n en présence de Na_2SO_4 0,1 n. Le titrage découle très bien en donnant des résultats affectés d'erreurs minimes aux environs de −0,5 % (calculé par rapport à la quantité d'acide salicylique de pureté Merck utilisée).

Nous soulignons encore une fois le comportement inexplicable de l'acide benzoïque qui dans des conditions identiques ne peut pas être titré.

Le titrage de l'acide phosphorique a lieu dans de très bonnes conditions (il est probable que la membrane ait une perméabilité réduite envers l'anion PO_4^{3-}), le potentiel de départ étant de plus de 600 mV. Au cours du titrage on enregistre deux sauts du potentiel, correspondant aux deux premières étapes de la dissociation de l'acide (fig. 2).

Dans le cas du titrage de l'acide oxalique 0,1 n, la valeur des potentiaux de départ est moindre (560 mV). Cela s'explique par le fait que probablement l'anion $C_2O_4^{2-}$ a une perméabilité plus accentuée que l'anion PO_4^{3-}. La courbe du titrage présente une légère modification de l'allure correspondante à la première étape de neutralisation (fig. 1). Les équilibres s'établissent un peu plus difficilement que dans le cas du titrage de l'acide phosphorique, les résultats ayant toutefois une bonne reproductibilité.

---

[2] P. Hirsch-Ayalon, *Rev. Trav. chim.*, **80**, 376 (1961).

En mélange de H_2SO_4 0,1 n et CH_3COOH 0,1 n le potentiel de l'électrode enregistre une diminution par rapport au potentiel initial (600 mV — 547 mV). Les résultats du titrage sont bons. On enregistre deux sauts nets du potentiel, le premier correspondant à l'acide sulfurique et le second correspondant au titrage de l'acide acétique.

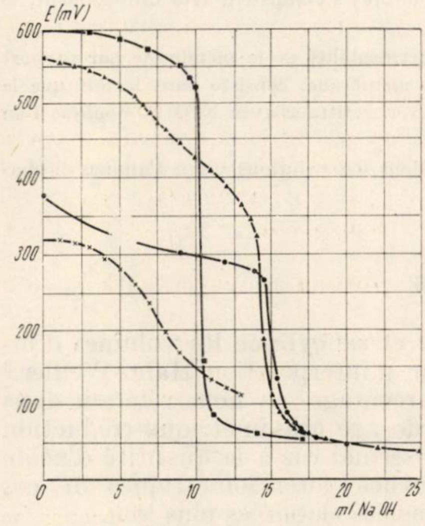


Fig. 1. — Les courbes de titrage des acides et bases.
× H_6TeO_6 0,1 n + Na_2SO_4 0,05 n + NaOH 0,1 n ;
● CH_3COOH 0,1 n + Na_2SO_4 0,05 n + NaOH 0,1 n ;
▲ $(COOH)_2$ 0,1 n + Na_2SO_4 0,05 n + NaOH 0,1 n ;
■ $Ba(OH)_2$ 0,1 n + Na_2SO_4 0,05 n + NaOH 0,1 n.

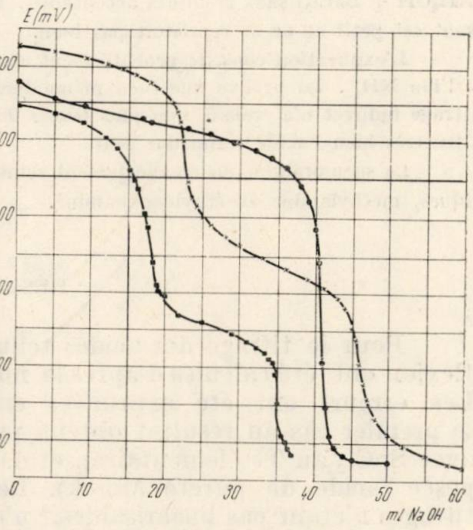


Fig. 2. — Les courbes de titrage des acides.
■ H_2SO_4 0,1 n + CH_3COOH 0,1 n + NaOH 0,1 n ;
● $Cl-CH_2-COOH$ 0,1 n + Na_2SO_4 0,05 n + NaOH 0,1 n ;
× H_3PO_4 0,1 n + Na_2SO_4 0,05 n + NaOH 0,1 n.

Parallèlement au titrage des acides faibles, on a étudié le comportement de la membrane papier-parchemin — $BaSO_4$ par rapport à certaines bases comme : $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, NH_4OH, CH_3-NH_2, $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$, la membrane étant perméable aussi aux ions OH^-.

Le titrage $Ba(OH)_2$ 0,05 n avec HCl 0,1 n a été fait avec la membrane « inversée », c'est-à-dire la solution interne étant celle de H_2SO_4 0,05 n et l'externe de $Ba(OH)_2$ 0,05 n, celle-ci étant protégée contre la carbonatation par une couche d'huile de paraffine. Le potentiel maximum atteint a été de 604 mV, c'est-à-dire de la même grandeur que dans le cas de la membrane formée avec $Ba(OH)_2$ 0,05 n dans la solution interne.

Le titrage découle en bonnes conditions, enregistrant un grand saut de potentiel au point d'équivalence (fig. 1). Les résultats sont bien reproductibles. Mais les équilibres s'établissent un peu plus difficilement (4—5 min) que dans le cas du titrage des acides.

Le titrage $Ca(OH)_2$ 0,05 n avec HCl 0,1 n en présence de Na_2SO_4 0,1 n effectué avec la membrane « habituelle » de papier-parchemin impregnée avec $BaSO_4$, formée avec $Ba(OH)_2$ à l'intérieur et H_2SO_4 à l'extérieur, quoiqu'il présente au point d'équivalence un saut de potentiel suffisamment grand, ne découle pas dans des conditions acceptables (les équilibres s'établissent difficilement, les résultats ne sont pas bien reproductibles).

Nous avons repris ce titrage en l'exécutant avec la membrane de $Ca(COO)_2$ formée avec $(COOH)_2$ 0,05 n à l'intérieur et $Ca(OH)_2$ 0,05 n à l'extérieur, mais nous n'avons constaté aucune amélioration.

Dans la solution de NH_4OH 0,1 n l'électrode membrane de papier-parchemin imprégnée avec $BaSO_4$, ne fonctionne pas bien. On a essayé le titrage direct à l'électrode « habituelle » à l'extérieur en mettant NH_4OH et Na_2SO_4, ainsi qu'à l'électrode « inversée » (à l'extérieur $NH_4OH + BaCl_2$) sans résultats acceptables. Les équilibres s'établissent très difficilement, le saut est petit et ne se reproduit pas bien.

L'explication consiste probablement dans la perméabilité de la membrane par rapport à l'ion NH_4^+. La preuve que l'ion même dérange la membrane, consiste dans le fait que le titrage indirect n'a reussi non plus (excès de H_2SO_4 et retitrage avec NaOH), quoique l'on titre très bien l'acide sulfurique seul.

La membrane a un comportement semblable dans des solutions 0,1 n d'amines aliphatiques, méthylamine et éthylène-diamine.

RÉSULTATS

Pour le titrage des acides tellurique et salicylique les volumes d'inflexion ont été calculés d'après la méthode d'interpolation Hahn-Weiller.[3] Les erreurs ont été exprimées en pourcentage en nous référant dans le premier cas au résultat obtenu par le dosage gravimétrique (réduction avec $SnCl_2$ au Te élémentaire), et dans le second cas à la quantité d'acide pesée (acide de pureté Merck). Les courbes potentiométriques de ces titrages n'étant pas linéarisables,[4] n'ont pas été élaborées plus loin.

Aux titrages suivants le volume d'inflexion V_i' fut calculé initialement toujours d'après la méthode Hahn-Weiller. Les valeurs de ce V_i' sont représentées dans la colonne 3 du tableau 1.

Ensuite, on a calculé le volume d'inflexion V_i d'après la méthode statistique C. Liteanu et D. Cörmös,[4] les résultats étant inscrits dans la colonne 4.

On a calculé[5] aussi le coefficient réel d'asymétrie u, dont les valeurs sont inscrites dans la colonne 5.

Dans la colonne 7 sont indiquées les valeurs de la différence entre le volume d'équivalence et le volume d'inflexion calculées à l'aide de la formule :[4]

$$V_e - V_i = \frac{|y_i|\,(u-1)}{2A_1} \tag{I}$$

y_i étant l'ordonnée du point d'intersection des deux droites obtenues après la linéarisation de la courbe logarithmique. Les valeurs sont contenues dans la colonne 6.

En examinant les données de ce tableau, nous remarquons que seulement les titrages de l'acide phosphorique dans la première étape et de l'acide sulfurique sont symétriques, les autres titrages étudiés étant tous asymétriques.

---

[3] L. F. Hahn et G. Weiller, *Z. analyt. Chem.*, **69**, 417 (1926).
[4] C. Liteanu et D. Cörmös, *Talanta*, **7**, 32 (1960).
[5] C. Liteanu et D. Cörmös, *Talanta*, **7**, 25 (1960).

On constate plus loin que la différence entre le volume d'équivalence et le volume d'inflexion, déterminée habituellement par des méthodes usuelles physico-chimiques, est appréciable, pouvant s'élever jusqu'à 2,5% dans le cas du titrage de l'acide acétique.

Tableau 1

Les résultats des titrages potentiométriques des acides et des bases effectués avec la membrane de papier-parchemin — $BaSO_4$

Nº	Le titrage	V_i' ml	V_i ml	u	y_i	$V_e - V_i$ ml
1	2	3	4	5	6	7
1	CH_3COOH 0,1 n + Na_2SO_4 0,05 n + NaOH 0,1 n	15,130	15,704	0,52	−708,76	−0,400
2	$Cl-CH_2-COOH$ 0,1n+Na_2SO_4 0,05 n + NaOH 0,1 n	40,769	40,593	0,87	−12,5	−0,004
3	H_3PO_4 + 0,1 n + Na_2SO_4 0,05 n + NaOH 0,1 n	22,718 45,964	22,534 45,864	0,95 0,58	15,15 102,25	−0,0001 −0,138
4	$(COOH)_2$ 0,1 n + Na_2SO_4 0,05 n + NaOH 0,1 n	14,326	14,878	3,71	71,64	+0,266
5	H_2SO_4 0,1 n + CH_3COOH 0,1 n + NaOH 0,1 n	17,829 34,926	17,772 34,917	1,02* 0,46	−77,2 55,2	+0,001 −0,060
6	$Ba(OH)_2$ 0,05 n + HCl 0,1 n	10,272	10,580	1,88	−190,2	+0,122

* Ce coefficient d'asymétrie ne reflète pas la marche du titrage au premier point d'équivalence (H_2SO_4), parce que la courbe du titrage après le premier point d'équivalence correspond à la neutralisation de H_2SO_4 resté encore non neutralisé, comme aussi au commencement de la neutralisation de l'acide acétique.

Pour le titrage de 20 ml H_2SO_4 0,1 n + 20 ml H_2O avec NaOH 0,1 n en présence de l'électrode membrane, on a obtenu les résultats suivants :
$V_i' = 17{,}778$ ml ; $V_i = 17{,}951$ ml ; $u = 2{,}46$; $V_e - V_i = +0{,}074$ ml et pour le titrage de 20 ml CH_3COOH 0,1 n + 20 ml Na_2SO_4 0,1 n + 17,7 ml H_2O ; $V_i' = 17{,}084$ ml ; $V_i = 16{,}757$ ml ; $u = 0{,}53$; $V_e - V_i = -0{,}09$ ml.

CONCLUSIONS

On a étudié le comportement de l'électrode membrane de papier-parchemin imprégnée avec $BaSO_4$ pour le titrage par neutralisation de certains acides faibles et de bases, en établissant que les possibilités d'utilisation dans ce sens dépendent de la nature de l'acide, respectivement de la base, comme aussi de leur force. À l'exception du titrage du mélange de l'acide sulfurique et acétique et de l'hydroxyde de baryum, dans tous les autres titrages il est nécessaire d'ajouter à la solution à titrer Na_2SO_4.

En ce qui concerne l'exactitude, la caractérisation des titrages étudiés a été faite par la détermination du coefficient réel d'asymétrie u, comme aussi par la différence entre le volume d'équivalence et le volume d'inflexion.

L'utilisation de cette électrode dans le titrage potentiométrique acido-basique élève surtout le problème de la perméabilité de la membrane, qui formera l'objet d'une autre étude.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 869–871 (1966)

UNE NOUVELLE MÉTHODE RAPIDE POUR LA DÉTERMINATION GRAVIMÉTRIQUE DE LA SILICE

CANDIN LITEANU et SIMION BRAN

Chaire de Chimie Analytique, Université « Babeş-Bolyai », Cluj

Reçu le 3 janvier 1966

On décrit une nouvelle méthode pour la détermination gravimétrique de la silice, basée sur l'insolubilisation rapide avec de la glycérine + NH_4Cl, ainsi que sur la volatilisation rapide avec $NH_4F + NH_4NO_3 + (NH_4)_2SO_4$. Le bore, le titane, le zirconium, le vanadium, le molybdène, le tungstène, le fer, l'aluminium, le chrome, le manganèse, le magnésium, le calcium, le strontium et le baryum ne gênent pas. La méthode peut être utilisée pour la détermination du silicium des fontes, des aciers, de différents autres alliages, des silicates naturels et techniques, des minerais carbonatiques, oxydiques, etc.

Parmi les méthodes d'insolubilisation rapide de la silice, la méthode à gélatine[1] est la plus connue. En 1956 J. Iversen[2] a démontré que ce n'est pas la gélatine seule qui provoque la coagulation et la séparation de la silice de la solution, mais spécialement les produits de décomposition de la gélatine sous l'action de l'acide fort (HCl).

En 1958, I. A. Voinovitch[3] a démontré qu'on obtient des résultats exacts seulement si l'on porte à sec la solution chlorhydrique de la fonte alcaline, on la fait bouillir pendant 6 minutes avec du HCl concentré et l'on ajoute de la solution aqueuse de gélatine 3%.

Il résulte, de tout cela, comme c'est d'ailleurs bien connu, qu'à la détermination de la silice par la méthode à gélatine on n'obtient pas toujours des résultats exacts et reproductibles. Dans ce qui suit on décrira une méthode d'insolubilisation rapide de la silice, qui a comme point de départ un travail plus ancien appartenant à l'un d'entre nous,[4] dans lequel pour la déshydratation partielle de la silice on utilisait la glycérine. On obtient une silice assez riche en eau (15–20%), qui filtre quelquefois difficilement. La silice obtenue se volatilise avec du HF et H_2SO_4.

---

[1] L. Weiss et H. Sieger, *Z. analyt. Chem.*, **119**, 245 (1940).

[2] E. Iversen, *Kem. Maanedsbl. nord Handelsbl. Kem. Ind.*, **37**, 1 (1956) ; *Chem. Zentr.*, **1957**, 3357.

[3] I. A. Voinovitch, *Chem. Analit.*, **40**, 334 (1958).

[4] C. Liteanu, Gh. Rusu et C. Strusievici, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **3**, 55 (1955).

La méthode qu'on décrira est fondée tant sur l'insolubilisation de la silice avec une solution glycérique 10% de chlorure d'ammonium, que sur la volatilisation rapide de la silice calcinée, avec le mélange $NH_4F + NH_4NO_3 + (NH_4)_2SO_4$.

MODE DE TRAVAIL

Le matériel à analyser se désagrège selon le cas, de telle manière que le silicium contenu passe sous forme d'acide salicylique. La solution qui en résulte est évaporée à sec sur la petite flamme du bec de gaz, au bain-marie, ou encore plus rapidement sous un bec à radiations infrarouges. Si pour la dissolution de l'échantillon on a utilisé de l'acide azotique, avant d'arriver à sec (5—8 ml) on ajoute 10—15 ml HCl concentré et on continue l'évaporation à sec. Puis on ajoute 10—15 ml de glycérine qui contient 10% de chlorure d'ammonium (la solution de NH_4Cl dans la glycérine est obtenue facilement par le chauffage à 70—80°). Et encore plus simplement on ajoute 1,5 g NH_4Cl puis 15 ml de glycérine.

On fait chauffer sur le bec jusqu'à 170—175°, en contrôlant avec un thermomètre, et on maintient à cette température 5—7 minutes. On fait refroidir à 50—60°, on ajoute 3—4 ml de HCl concentré ($d = 1{,}19$) et 50—60 ml d'eau chaude (40—50°). On obtient une silice pulvérulente qui peut être facilement filtrée et lavée. On la filtre à la trompe par l'entonnoir filtrant avec du papier à filtre (bande blanche), posée de telle manière qu'elle ait les bords légèrement relevés sur les parois (0,5—1 cm). On la lave 4 fois avec du HCl 2%, puis à l'eau chaude 4 fois et finalement une seule fois avec l'alcool de 95%.

Le papier à silice est placé dans un creuset en platine, on l'incinère et on le calcine au chalumeau (1 200°C). Après refroidissement on pèse SiO_2 + les impuretés.

Ensuite on volatilise la silice avec une quantité 5—6 fois plus grande de mélange 12 p NH_4F + 1 p NH_4NO_3 + 1 p $(NH_4)SO_4$. Dans ce but, après avoir ajouté le mélange au contenu du creuset en platine, on homogénéise avec un fil en platine et on le tient sur la petite flamme du bec de gaz pendant 8—10 minutes, jusqu'à ce que le dégagement des fumées blanches cesse.

La volatilisation finie, on la calcine 3—5 minutes au chalumeau (1 200°). Ensuite on laisse refroidir dans l'exsiccateur et on pèse. Le bore, le titane, le zirconium, le vanadium, le molybdène, le tungstène, le fer, l'aluminium, le chrome et le manganèse ne gênent pas.

En présence du magnésium, du calcium, du strontium et du baryum, le papier à filtre avec la silice lavée se calcine seulement au bec Bunsen puis se refroidit et on ajoute 3—4 gouttes d'acide sulfurique concentré. On échauffe à petite flamme jusqu'à ce que le dégagement des fumées cesse, ensuite au chalumeau (1 200°C). Le but de l'opération consiste à faire passer en sulfates (sulfatage) les impuretés qui se trouvent dans la silice brute. Ensuite on travaille de la manière déjà décrite.

Pour la préparation du mélange $NH_4F + NH_4NO_3 + (NH_4)_2SO_4$ on pulvérise dans un mortier en porcelaine NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$ et NH_4F préalablement séchés dans une capsule en platine pendant 15 minutes à 100° (dans l'étuve). On le conserve dans un flacon en matière plastique.

La méthode présente les avantages suivants :

— on obtient des résultats très exacts et reproductibles indifféremment du contenu en silicium du matériel à analyser.

— la durée d'une détermination est approximativement de 2 heures.

Dans le tableau ci-contre sont consignés des résultats obtenus par la méthode classique (4 évaporations à sec +2 passages à l'étuve pendant 2 heures à 135°) et par la méthode décrite. Pratiquement on obtient les mêmes résultats, avec l'observation que le résidu après l'évaporation de la silice est toujours environ 50% plus petit suivant la méthode à glycérine $+NH_4Cl$. Cela s'explique par l'action complexante de la glycérine sur les cations qui se trouvent dans la solution (Al^{3+}, Fe^{3+}, etc.).

Il faut remarquer en même temps que la volatilisation de la silice avec du $NH_4F + NH_4NO_3 + (NH_4)_2SO_4$ n'est pas seulement plus rapide qu'avec du $HF + H_2SO_4$, mais ne comporte non plus l'erreur de sulfatage de certaines impuretés qui se trouvent dans la silice brute.

Tableau 1

Comparaison entre les résultats obtenus par la méthode classique et celle décrite

Le matériel analysé	Méthode d'analyse			
	classique		glycérine $+NH_4Cl$	
	% SiO_2	% résidu	% SiO_2	% résidu
Sable brut kaolinique	91,99	0,39	91,73	0,28
	91,44	0,36	91,52	0,33
	91,72	0.39	91,64	0,20
	$\overline{X}$ = 91,72	$\overline{X}$ = 0,38	$\overline{X}$ = 91,93	$\overline{X}$ = 0,27
Sable lavé	96,80	0,39	96,88	0,31
	96,78	0,39	97,15	0,11
	96,22	0,44	96,80	0,20
	96,90	0,35	96,73	0,35
	$\overline{X}$ = 98,68	$\overline{X}$ = 0,39	$\overline{X}$ = 96,89	$\overline{X}$ = 0,27
Kaolin Ire qualité	52,66	0,60	52,44	0,33
	52,77	0,84	52,53	0,29
	52,28	1,02	52,48	0,46
	$\overline{X}$ = 52,57	$\overline{X}$ = 0,85	$\overline{X}$ = 52,48	$\overline{X}$ = 0,36
Kaolin IIe qualité	55,85	0,69	55,60	0,30
	55,84	0,95	55,68	0,26
	55,70	0,64	55,75	0,32
	$\overline{X}$ = 55,80	$\overline{X}$ = 0,76	$\overline{X}$ = 55,68	$\overline{X}$ = 0,29

La méthode peut être utilisée pour la détermination du silicium des fontes, des aciers, de différents autres alliages des silicates naturels et techniques, des minerais carbonatiques, oxydiques, etc.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 873–889 (1966)

L'HYDRODYNAMIQUE DE L'ÉCOULEMENT SUPERFICIEL DES SOLUTIONS CONTRE LA PRESSION HYDROSTATIQUE

EMIL CHIFU et RUDOLF DEUTSCH

Université de Cluj, Chaire de Chimie Physique

Reçu le 14 octobre 1965

Le phénomène d'*écoulement superficiel des films solubles* (solutions) à travers des canaux *contre la pression hydrostatique*, déjà examiné par les auteurs, reçoit dans ce travail-ci une interprétation hydrodynamique. Les résultats obtenus sont comparés aux données de la littérature concernant l'écoulement des *films insolubles en absence d'une pression hydrostatique*. On montre que, dans le cas étudié, — contrairement aux faits connus dans la littérature — un écoulement convectif ou « *antiparallèle* » apparaît à travers le canal, dû à la concurrence entre les forces superficielles tangentielles et celles de volume, d'orientation inverse. À une valeur déterminée de la pression hydrostatique, opposée à l'écoulement, la concurrence se traduit par un équilibre auquel l'écoulement superficiel est arrêté. On fait la discussion théorique sur l'écoulement par une pellicule plate de largeur indéfinie, et par des pellicules ayant des sections triangulaires et rectangulaires ; on compare les conclusions tirées aux données expérimentales déjà publiées.

INTRODUCTION

Les gradients locaux de tension superficielle — engendrés par la concentration superficielle inégale d'une substance tensio-active ou par la variation de la température—, déterminent la mobilité de l'interface liquide. Il y a un siècle, ce phénomène fut mis en évidence par Plateau,[1] mais c'est plus tard, par les travaux de Marangoni, Gibbs et Rayleigh,[2–5] qu'il a reçu une explication qualitative satisfaisante. D'ici la dénomination d'*effet Plateau-Marangoni-Gibbs* (P.M.G.)[6] — ou parfois seulement *effet*

---

[1] J. Plateau, *Ann. chim. phys.*, [4], **17**, 260 (1869).

[2] C. Marangoni, *Ann. Phys. u. Chem.*, (*Leipzig*) **143**, 337 (1871).

[3] J. W. Gibbs, *Trans. Connecticut Acad.*, **3**, 343 (1878).

[4] Lord Rayleigh, *Proc. Roy. Soc.*, **47**, 281, 364 (1890).

[5] Lord Rayleigh, *Proc. Roy. Soc.*, **48**, 127 (1890).

[6] B. V. Derjaguin et A. S. Titijevskaia, Proc. 2nd Internat. Congr. Surface Activity, **1**, 211, Butterworths, Londres, 1957.

Marangoni[7-8] — pour les processus dans lesquels la portion de la surface à tension superficielle petite présente un accroissement d'aire, pendant que l'aire de la surface à tension superficielle élevée subit une diminution,[8] ce qui se traduit par le mouvement d'ensemble de l'interface fluide. Réciproquement, la dilatation ou la contraction de la surface est suivie par la déviation de la tension superficielle de sa valeur d'équilibre.[9]

L'effet Marangoni apparaît fréquemment, dans les plus diverses situations et permet la compréhension de quelques phénomènes à première vue paradoxaux, comme, par exemple, l'oscillation des boules de gaz[10] ou des gouttes[11-13] dans certains liquides, la formation des « larmes » sur les parois des vaisseaux contenant des solutions alcooliques, la soi-disant turbulence interfaciale, [14-15] l'apparition des « cellules Bénard »[16] etc. ; la stabilité des lamelles liquides minces et des écumes, [6, 17] les phénomènes de coalescence,[18, 19] ainsi que les propriétés rhéologiques des émulsions[20, 21] paraissent subir l'influence du même effet. Récemment, on a commencé à s'intéresser au rôle que cet effet P.M.G. pouvait jouer dans quelques processus technologiques comme le transfert de masse à travers des interfaces dans les colonnes d'extraction et de distillation fractionnée[22-24] ou la mixtion et l'érosion dans les fours à verre.[25]

Malgré le progrès réalisé dans ce domaine de recherche, on considère, pour l'instant, que le traitement quantitatif de l'effet Marangoni n'est pas satisfaisant.[26]

Crisp[27] montre que la mobilité des interfaces liquides déterminée par des gradients de tension (ou pression) superficielle doit être essentiellement un phénomène *d'écoulement* superficiel, l'apport de la *diffusion* superficielle étant minimum. En effet, la diffusion suppose le glissement libre des molécules à la surface, le support liquide étant immobile. Or Schulman et Theorell[28] constatent qu'un film d'acide oléique transporte dans son mouvement, une sous-couche d'eau (d'épaisseur $\sim 10^{-3}$ cm)

---

[7] L. E. Scriven et C. V. Sternling, *Nature*, **187**, 186 (1960).

[8] J. J. Bikerman, « Surface Chemistry », Acad. Press. Inc. Publ. New-York (1958) p. 89 ; *Kolloid-Z.*, **191**, 33 (1963).

[9] F. v. Voorst Vader, Th. F. Erkens et M.v.d. Tempel, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1170 (1964).

[10] G. Quincke, *Ann. Physique*, **35**, 593 (1888).

[11] J. B. Lewis et H.R.C. Pratt, *Nature*, **171**, 1155 (1953).

[12] D. A. Haydon, *Proc. Roy. Soc..*, **A 243**, 483 (1958).

[13] T. V. Davies et D. A. Haydon, *Proc. Roy. Soc.*, **A 243**, 492 (1958).

[14] Th. K. Sherwood et J. C. Wei, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1030 (1957).

[15] C. V. Sternling et L. E. Scriven, *Amer. Inst. Chem. Engineers J.*, **5**, 514 (1959).

[16] M. J. Block, *Nature*, **178**, 650 (1956).

[17] T. G. Jones, K. Durham et W. D. Evans, Proc. 2nd Internat. Congr. Surface Activity, **1**, 225, Butterworths, Londres, 1957.

[18] H. J. Neumann, *Naturwiss.*, **50**, 16 (1963).

[19] G.D.M. MacKay et S. G. Mason, *J. Colloid Sci.*, **18**, 674 (1963).

[20] J. C. Oldroyd, *Proc. Roy. Soc.*, **A 232**, 567 (1955).

[21] M. A. Navab et S. G. Mason, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1712 (1958).

[22] F. J. Zuiderweg et A. Harmens, *Chem. Eng. Sci.*, **9**, 89 (1958).

[23] P. Grassmann et G. Anderes, *Chem. Ing. Tech.*, **31**, 154 (1959).

[24] H. Groothuis et F. J. Zuiderweg, *Chem. Eng. Sci.*, **12**, 288 (1960).

[25] H. Jebsen-Marvedell, *Glastech. Berichte*, **29**, 233 (1956).

[26] L. E. Scriven, *Chem. Eng. Sci.*, **12**, 98 (1960).

[27] J. D. Crisp, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 619 (1946).

[28] J. H. Schulman et T. Teorell, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1337 (1938).

ce qui prouve le manque de glissement entre le film et le support. On tire la même conclusion des travaux de Mérigoux.[29] Crisp[27] estime que la diffusion superficielle devient comparable à l'écoulement superficiel seulement à des pressions superficielles très petites (10^{-2} dynes.cm^{-1}).

C'est dans les ouvrages de Harkins et Joly que l'écoulement superficiel « contrôlé » des films insolubles à travers des fentes, sous un gradient constant de pression superficielle fut l'objet d'une étude systématique.

Harkins et Myers[30-31] montrent qu'à l'écoulement d'un film par une fente superficielle de largeur a et de longueur l, qui relie deux surfaces inégalement contaminées, le débit superficiel A (cm$^2\cdot$sec^{-1}) vaut :

$$A = \frac{\Delta P_s\, a^3}{12\, \eta_s\, l} \tag{1}$$

où $\Delta P_s/l$ est le gradient de la pression superficielle, tandis que η_s est la viscosité superficielle, définie par la relation :

$$\eta = \eta_s/d \tag{2}$$

η étant la viscosité de volume et d l'épaisseur de la phase superficielle. L'expression (1) correspond à l'équation de Poiseuille pour le fluide proprement dit bidimensionnel et, en conséquence, ici on ne tient pas compte de l'entraînement du support. Or, cette supposition étant en contradiction avec les faits expérimentaux cités plus haut,[28,29] Joly[32] doute de la certitude des valeurs des viscosités superficielles calculées d'après l'équation (1).

Plus tard ils ont essayé à améliorer la théorie. C'est ainsi que Harkins et Kirkwood,[33, 34] — en appliquant les équations de l'hydrodynamique à l'écoulement d'un film, cette fois non pas à travers une *fente* superficielle, mais par un *canal* de largeur a et de profondeur h, le film ayant une viscosité η_s différente de celle du liquide support η, — obtiennent pour le débit superficiel l'expression :

$$A = \frac{8\,\Delta P_s a^3}{l\pi} \sum_{n=1,3,5}^{\infty} \frac{1}{n^4[\eta_s + (a\,\eta/\pi\, n)\cdot \coth \pi n h/a]}, \tag{3}$$

qui se transforme en

$$A = \frac{\Delta P_s \cdot a^3}{12\,\eta_s l}\left(1 + \frac{a\eta}{\pi\eta_s}\right)^{-1} \tag{4}$$

si l'on suppose que $h/a \gg 1$.

D'autre part, Joly[35, 36] constate expérimentalement que le débit réduit $q = Al/\Delta P_s$ présente des valeurs différentes pour divers films insolubles seulement quand la fente est suffisamment étroite ($a \approx 10^{-2}$ cm) ;

---

[29] R. Merigoux, *Compt. rend.*, **203**, 848 (1936) ; **202**, 2049 (1936) ; **205**, 115 (1937).

[30] W. D. Harkins et R. J. Myers, *Nature*, **140**, 465 (1937).

[31] R. J. Myers et W. D. Harkins, *J. Chem. Phys.*, **5**, 601 (1937).

[32] M. Joly, *J. Phys. Rad.*, (7), **9**, 345 (1938).

[33] W. D. Harkins et J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **6**, 53 (1938).

[34] W. D. Harkins et J. G. Kirkwood, *Nature*, **141**, 38 (1938).

[35] M. Joly, *J. Phys. Rad.*, (7), **8**, 471 (1937).

[36] D. G. Dervichian et M. Joly, *Compt. rend.*, **204**, 1318 (1937).

en revanche, un élargissement pratiqué à la fente diminue les différences, qui se réduisent graduellement, en devenant nulles quand $a \approx 1$ cm, d'où la conclusion que la viscosité superficielle η_s propre à chaque pellicule n'intervient qu'à l'écoulement à travers des fentes étroites. En ce qui concerne la relation en a^3 — valable comme cas limite pour des fentes étroites — elle se transforme dans une expression en a^2 quand $a = 0,1$ cm pour devenir à peu près linéaire pour $a > 0,5$ cm. Quant à cela Joly[32] conteste la validité de l'équation (4), dans laquelle Harkins et Kirkwood avaient introduit une correction pour la profondeur du canal et non pas pour sa largeur ; or, le cas de la fente superficielle correspond plutôt à la condition $h/a \ll 1$, qu'à celle où $h/a \gg 1$.

Pour expliquer les faits mentionnés plus haut, Dervichian et Joly[37,38] refont un ancien calcul de Bressler, Talmud et Talmud[39] et aboutissent à la relation :

$$A = \frac{2\Delta P_s}{lC\eta}\left(r - 2\sqrt{\frac{\eta_s}{C\eta}}\tan\mathrm{h}\sqrt{\frac{C\eta}{\eta_s}}\,r\right) \tag{5}$$

où C est une constante représentant l'inverse de l'épaisseur du support entraîné par le film, tandis que $r = a/2$. Dans le cas des canaux larges, l'équation (5) devient :

$$A = \frac{\Delta P_s \cdot a}{lC\eta} \tag{6}$$

et, conformément aux données expérimentales, ici n'apparaît plus la viscosité superficielle. Par contre, pour les fentes étroites, on retrouve, à la limite, l'équation (1). Ultérieurement on a considéré aussi une viscosité superficielle non newtonienne.[40]

Puisque, d'après Davies et Rideal,[41] pour des valeurs petites de a, ou de grandes valeurs de η_s, la relation (5) devient :

$$A = \frac{\Delta P_s \cdot a^3}{12\,\eta_s l}\left(1 - \frac{a^2 C\eta}{6,7\,\eta_s}\right), \tag{7}$$

les facteurs de correction contenus dans les équations (4) et (7) sont du même ordre de grandeur. On peut remarquer le fait que — vu l'équation (1) — ces facteurs agissent comme une viscosité supplémentaire, provoquant une augmentation de la résistance au mouvement du film, due à la présence du liquide support. D'autre part, toutes les deux méthodes de calcul employées conduisent à la même équation (1), qui se retrouve comme cas limite pour des canaux suffisamment étroits.

Plus récemment, Hansen[42] a repris du point de vue théorique le problème de l'écoulement des films insolubles par des canaux rectangu-

---

[37] D. G. DERVICHIAN et M. JOLY, *J. Chem. Phys.*, **6**, 226 (1938).

[38] D. G. DERVICHIAN et M. JOLY, *Nature*, **141**, 975 (1938).

[39] S. E. BRESSLER, B. A. TALMUD et D. L. TALMUD, *Physik. Z. Sowjetunion*, **4**, 864 (1933) ; *Chem. Abstr.* **28**, 2962. 7.

[40] M. JOLY, *J. Colloid. Sci.*, **11**, 519 (1956).

[41] J. T. DAVIES et E. K. RIDEAL, « Interfacial Phenomena », Academic Press, New York et Londres, 1963, p. 255.

[42] R. S. HANSEN, *J. phys. Chem.*, **63**, 637 (1959).

laires, en retrouvant la relation (3) de Harkins et Kirkwood. Mais, à son avis, pour le cas des canaux à section triangulaire utilisés par quelques auteurs, on ne peut pas effectuer un calcul rigoureux.

En ce qui concerne le rôle joué par la viscosité superficielle et par celle de volume, Lévitch[43] estime que, vu la présentation habituelle du film comme mono-couche, la dissipation d'énergie dans la volume occupé par celui-ci est petite vis-à-vis de la dissipation d'énergie dans la phase de volume sous-jacente ; d'où s'ensuit que plus le support est entraîné dans l'écoulement de la monocouche, plus la viscosité de volume dissimule la viscosité superficielle, de sorte que la dernière peut être négligée, à la limite.

Dans quelques travaux de La Mer et Blank[44-46] on essaie — parmi d'autres expériences — à éviter l'écoulement du support, en baissant le niveau de la surface contaminée (recouverte de film), vis-à-vis de celui de la surface réceptrice. A cette occasion on observe que l'écoulement du film ne cesse pas dans pareilles circonstances ; on n'en tire, cependant, aucune conclusion.

D'autre part, certains auteurs[47,48] se préoccupent de la nature de la « couche stagnante » : si, à la partie inférieure d'une colonne à parois humides ou d'un jet liquide, il y a une substance tensio-active, un film de cette substance s'étale jusqu'à une certaine hauteur et immobilise la surface, en réduisant la vitesse de transfert de masse.

Les études classiques sur l'écoulement superficiel des *films insolubles* à travers des canaux ou des fentes ont été effectuées dans des conditions où les deux surfaces inégalement contaminées et entre lesquelles existait un gradient de pression superficielle se trouvaient au même niveau.

Dans une série d'articles[49-51] nous avons abordé le problème de l'écoulement superficiel des *films solubles* à travers des canaux, dans des conditions où une pression hydrostatique s'opposait à cet écoulement. Jusqu'à présent, la question n'a pas été posée de cette manière dans la littérature et sa résolution pourrait éclaircir certains aspects de l'écoulement superficiel.

Dans ce but, on situe la surface contaminée — celle de la solution de substance tensio-active — à un niveau inférieur à la surface pure — celle du solvant. Les deux surfaces sont réunies par un canal, réalisé par la soudure, en longueur, des deux baguettes en verre. Des canaux similaires ont été utilisés pour la première fois par Abribat, Rosano et Vaillet.[52] Par humectation, dans le fossé entre les deux baguettes prend naissance la formation d'une pellicule dont la section est sensiblement triangulaire, la base du triangle étant l'interface liquide-gaz (fig. 1).

---

[43] G. V. Lévitch, « Fizikokhimitcheskaïa guidrodinamika", Gos. Izd. Fiz. Mat. Lit., Moscou (1959), p. 390.]

[44] V. K. La Mer et M. Blank, *J. Colloid. Sci.*, **11**, 608 (1956).

[45] M. Blank et V. K. La Mer, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1611 (1957).

[46] M. Blank et V. K. La Mer, *Proc. 2nd Internat. Congr. Surface Activity*, **1**, 102, Butterworths, Londres, 1957.

[47] L. E. Scriven et R. L. Pigford, *Amer. Inst. Chem. Engineers J.*, **4**, 439 (1958).

[48] E. J. Cullen et J. F. Davidson, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 113 (1957).

[49] E. Chifu et I. Cădariu, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **1961**, 19.

[50] E. Chifu, *Stud. Univ. Babeș Bolyai, Chem.*, **1963**, 49.

[51] E. Chifu et L. Oniciu, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **1964**, 1, 95.

[52] M. Abribat, H. L. Rosano et G. Vaillet, *Compt. rend.*, **238**, 1219 (1954).

L'écoulement superficiel à travers le canal a lieu, dans nos circonstances, sous la pression superficielle de la solution même. D'autre part, il est évident que la pellicule liquide du canal est sollicitée simultanément tant dans le sens de l'écoulement superficiel (solution → solvant), que dans le sens de la chute gravitationnelle (solvant → solution), comme conséquence de la différence de niveau appliquée entre les deux surfaces (fig. 2).

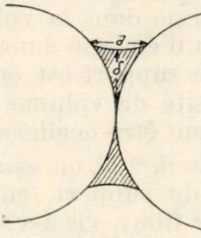


Fig. 1

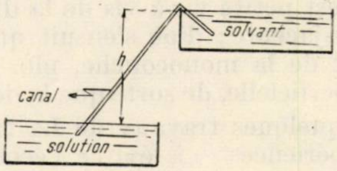


Fig. 2

Si, au début, les deux liquides (dans les cuves) se trouvent au même niveau et si l'on provoque graduellement « dans des conditions d'équilibre », des différences de niveau de plus en plus grandes, la vitesse d'écoulement diminue et pour une certaine valeur h, le transport superficiel est arrêté.

Les expériences effectuées sur les solutions des termes inférieurs des alcools et des acides aliphatiques aux diverses pressions superficielles et avec des canaux de dimensions différentes nous ont conduit à la conclusion que ce phénomène correspondait à un équilibre entre la pression superficielle du film et la pression hydrostatique à laquelle le transfert superficiel s'annulait. Nous avons proposé[49] que cet équilibre soit décrit par l'équation :

$$\sigma_0 - \sigma = k \cdot hdg \tag{8}$$

où $k = s/a$ est un facteur géometrique, s la section de la pellicule liquide du canal et a le périmètre selon lequel agit la pression superficielle qui détermine l'écoulement le long du canal. L'équation (8) peut être justifiée du point de vue statique en vertu de l'égalité de la force superficielle $(\sigma_0 - \sigma)\, a$ avec la force hydrostatique $hdg . s$, σ_0 étant la tension superficielle du solvant pur, σ celle de la solution, d la densité de la pellicule et g l'accélération de la pesanteur.

Dans ce qui suit on trouve les conclusions qui se détachent de l'interprétation hydrodynamique des processus qui ont lieu à l'écoulement superficiel contre la pression hydrostatique.

1. LA VITESSE D'ÉCOULEMENT « DOUBLE » OU « ANTIPARALLÈLE »

En vue d'un traitement théorique simplifié, on choisira pour l'instant le modèle d'une pellicule plate d'épaisseur δ située sur un plan solide incliné (fig. 3). L'axe Ox est orienté vers le sens de la pente maximum du plan, Oy est perpendiculaire sur le plan, tandis que Oz relie les points situés au même niveau. Le solvant pur se trouve à la hauteur correspondant à $x = O$, la solution de substance tensio-active à $x = H$. L'on admet que le long du plan seulement la tension superficielle dépend sensiblement de x, ayant, aux extrémités de la pellicule, les valeurs constantes $\sigma(O)=\sigma_0$ et $\sigma(H) = \sigma$. Le modèle correspond d'une façon satisfaisante à celui réalisé expérimentalement.

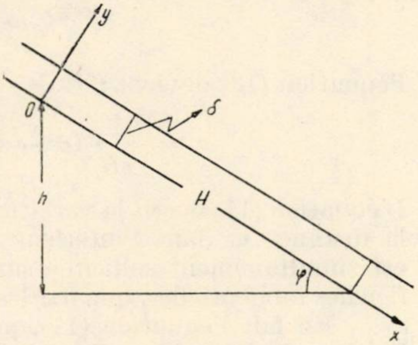


Fig. 3

On peut montrer que, dans ce cas, l'équation d'écoulement Navier-Stokes pour le liquide incompressible, une fois le régime stationnaire établi :

$$\eta\,\Delta\vec{v} - \operatorname{grad} p + \vec{f} = 0 \tag{9}$$

a la forme :

$$\eta\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} - \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} + f_x = 0 \tag{10}$$

parce que les forces superficielles tangentielles sont orientées dans la direction Ox, — c'est-à-dire l'on peut supposer que $v_x = v_x(y)$, $v_y = 0$, $v_z = 0$ — et l'on admet en même temps que l'épaisseur δ de la pellicule est mince comparée à la longueur H de la pente ($\delta \ll H$), et que sa largeur z est indéfinie. Dans l'équation (10) p est la pression exercée sur la surface de la pellicule, f_x la force qui agit sur l'unité de volume et η est le coefficient de viscosité.

L'existence du gradient de tension superficielle — à la surface de la pellicule liquide — implique la suivante condition à la limite

$$\frac{\partial\sigma}{\partial x} = \eta\left(\frac{\partial v_x}{\partial y}\right)_{y=\delta} \tag{11}$$

tandis qu'une seconde condition est :

$$(v_x)_{y=0} = 0 \tag{12}$$

la vitesse étant nulle à la surface de la paroi solide, à cause de la viscosité.

La solution de l'équation (10), compte tenu des conditions (11) et (12), est :

$$v_x = \frac{1}{\eta}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\,\delta + f_x\delta\right)y + \frac{1}{2\eta}\left(\frac{\partial p}{\partial x} - f_x\right)y^2. \tag{13}$$

Si l'on admet que :

— le gradient de la tension superficielle est constant :

$$-\frac{\partial\sigma}{\partial x} = \frac{\sigma_0 - \sigma}{H} \tag{14}$$

— p est la pression atmosphérique, constante toujours le long du plan, donc :

$$\frac{\partial p}{\partial x} = 0 \tag{15}$$

— les forces de volume s'identifient aux forces gravitationnelles, l'écoulement ayant lieu sur le plan incliné, c'est-à-dire :

$$f_x = dg \sin \varphi = \frac{hdg}{H} \tag{16}$$

l'équation (13) devient :

$$v_x = \frac{1}{\eta H}(\sigma - \sigma_0 + hdg\,\delta)\,y - \frac{1}{2\eta H}\,hdg \cdot y^2. \tag{17}$$

L'équation (17) décrit la variation de la vitesse d'écoulement du liquide avec la distance y, dans l'intérieur de la pellicule d'épaisseur δ, alors qu'elle est simultanément sollicitée sur le plan incliné tant par les forces superficielles tangentielles, que par les forces de volume, orientées en sens inverse.

En fait l'équation (17), proposée par nous,[53] représente une généralisation de l'équation Nusselt[54]

$$v_x = \frac{dg}{\eta}\left(\delta - \frac{y}{2}\right)y \tag{18}$$

pour le cas où, simultanément à l'écoulement de la pellicule dans le champ gravitationnel, il y a aussi un écoulement dans le sens opposé, déterminé par un gradient de tension superficielle. En effet, faute de substance tensio-active ($\partial\sigma / \partial x = 0$), pour intégrer l'équation Navier-Stokes (10), la condition (11) sera remplacée par :

$$\left(\frac{\partial v_x}{\partial y}\right)_{y=\delta} = 0$$

la vitesse à la surface de la pellicule étant constante. D'ici résulte :

$$v_{x_1} = \frac{1}{\eta} f_x \left(\delta - \frac{y}{2}\right) y - \frac{\partial p}{\partial x}\left(\delta - \frac{y}{2}\right) y$$

ce qui est justement l'équation (18) de Nusselt, si l'on tient compte de l'expression (15) et si l'on admet que dans (16) nous avons $\sin \varphi = 1$.

Supposons maintenant que la pellicule soit contaminée avec une substance tensio-active et qu'il n'y a pas d'action des forces de volume. L'équation Navier-Stokes (10) devient :

$$\eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} = 0$$

et son intégration, considérant de nouveau les conditions à la limite (11) et (12), conduit à :

$$v_{x_2} = \frac{1}{\eta} \frac{\partial \sigma}{\partial x} y$$

le signe du gradient déterminant le sens de l'écoulement superficiel.

---

[53] R. Deutsch et E. Chifu, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*. **1964**, 1, 101.

[54] W. Nusselt, *Z. Ver. dsch. Ing.*, **60**, 569 (1916).

Il est évident que la vitesse totale du mouvement de la pellicule contaminée dans le champ gravitationnel sera :

$$v_x = v_{x_1} + v_{x_2}$$

c'est-à-dire, on retrouve les équations (13), respectivement (17) si l'on tient compte de (14), (15) et (16).

2. L'ÉCOULEMENT « SUPERFICIEL » ET « DE VOLUME » À DES PRESSIONS HYDROSTATIQUES DIVERSES

En mettant $h = 0$, l'écoulement a lieu sur le plan horizontal et l'équation (17) devient :

$$v_x = -\frac{\sigma_0 - \sigma}{\eta H}\, y \tag{19}$$

La vitesse varie de façon linéaire en fonction de y, la couche superficielle proprement dite exerçant une action d'entraînement, par viscosité, sur les couches sous-jacentes ; il n'y a pas d'écoulement exclusivement superficiel, conclusion qui est en accord avec les données de la littérature.

En écrivant l'équation (17) sous la forme :

$$v_x = \left(-\frac{\sigma_0 - \sigma}{hdg} + \delta\right)\frac{hdg}{\eta H}\, y - \frac{hdg}{2\eta H}\cdot y^2$$

on voit que, tant que :

$$h \leqslant \left|\frac{\sigma_0 - \sigma}{dg\delta}\right| \tag{20}$$

tout le liquide de la pellicule est entraîné — par écoulement superficiel — en amont, vers le solvant.

Mais, si la différence des niveaux des deux surfaces augmente, pour

$$h > \left|\frac{\sigma_0 - \sigma}{dg\delta}\right| \tag{21}$$

il faut qu'une « stratification » se produise : une couche « superficielle » de grosseur :

$$\Delta = \frac{2(\sigma_0 - \sigma)}{hdg} - \delta \tag{22}$$

monte vers le solvant et, simultanément, au-dessous de celle-ci, le reste, c'est-à-dire la couche de « volume »* descend, en sens inverse, vers la solution (fig. 4). Puisque l'épaisseur de la couche « superficielle » s'annule ($\Delta = 0$) quand :

---

* Vu qu'il n'y a pas d'écoulement purement superficiel, les termes « superficiel » et de « volume » se réfèrent seulement aux sens différents de l'écoulement, provoqués par des forces inversement orientées.

$$h = 2\,\frac{\sigma_0 - \sigma}{dg\,\delta} \tag{23}$$

il en résulte que la stratification se produit dans l'intervalle :

$$\left|\frac{\sigma_0 - \sigma}{dg\,\delta}\right| < h < 2\left|\frac{\sigma_0 - \sigma}{dg\,\delta}\right| \tag{24}$$

et se traduit par un courant de « convection » ou par ce qu'on pourra nommer un écoulement « antiparallèle ».

Le débit total de liquide par la section $1 \times \delta$ de la pellicule est :

$$Q = \int_0^\delta v_x \mathrm{d}y = -\,\frac{\sigma_0 - \sigma}{2\eta H}\,\delta^2 + \frac{hdg}{3\,\eta H}\,\delta^3. \tag{25}$$

Le premier terme indique l'apport de l'écoulement superficiel, tandis que le second, celui de l'écoulement dû au poids du liquide. Si $\sigma_0 > \sigma$ — ce qui correspond au cas expérimental choisi — l'équation montre le fait que les deux termes sont orientés inversement.

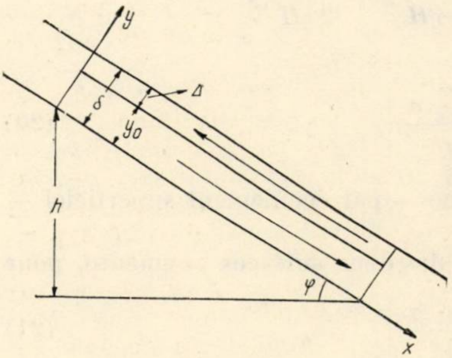


Fig. 4

On peut calculer aussi[55] séparément, le débit « superficiel » Q_s qui correspond à la quantité de liquide qui monte sur le plan incliné, et le débit de « volume » Q_v, qui mesure la quantité de liquide qui descend simultanément. Les deux débits coexistent dans l'intervalle de valeurs h donné par l'inégalité (24). Puisqu'entre la couche « superficielle » et celle de « volume » il doit exister une surface « immobile » au niveau :

$$y_0 = \delta - \Delta = 2\left(\delta - \frac{\sigma_0 - \sigma}{hdg}\right) \tag{26}$$

il résulte que :

$$Q_s = \int_{y_0}^{\delta} v_x \mathrm{d}y = \frac{1}{\eta H}\left[\frac{3}{2}(\sigma_0 - \sigma)\,\delta^2 - 2\,\frac{(\sigma_0 - \sigma)^2}{hdg}\,\delta + \frac{2}{3}\,\frac{(\sigma_0 - \sigma)^3}{(hdg)^2} - \frac{1}{3}\,hdg\,\delta^3\right] \tag{27}$$

et que, respectivement :

$$Q_v = \int_0^{y_0} v_x \mathrm{d}y = \frac{1}{\eta H}\left[\frac{2}{3}\,hdg\,\delta^3 - 2(\sigma_0 - \sigma)\,\delta^2 + 2\,\frac{(\sigma_0 - \sigma)^2}{hdg}\,\delta - \frac{2}{3}\,\frac{(\sigma_0 - \sigma)^3}{(hdg)^2}\right]. \tag{28}$$

---

[55] E. Chifu, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **1965**, 85.

Il est évident que, pour le même intervalle de valeurs h (conformément à l'inégalité (24)), la somme :

$$Q = Q_s + Q_v$$

est égale au débit total de liquide par la pellicule, donné par l'équation (25).

D'autre part — vu que la largeur z de la pellicule a été considérée, pour simplification, indéfinie — les dimensions formelles des débits calculés plus haut sont $\mathrm{cm}^2 . \mathrm{sec}^{-1}$. Mais, la discussion pratique des expressions (25), (27) et (28) doit être conduite en introduisant le débit par la section $a \times \delta$, a étant la largeur constante de la pellicule :

$$Q = a \int v_x \mathrm{d}y$$

c'est-à-dire Q, Q_s et Q_v ont les dimensions du débit volumétrique ($\mathrm{cm}^3 . \mathrm{sec}^{-1}$)

Si l'on compare maintenant l'expression (25) du débit superficiel par des canaux dans les conditions données par l'existence d'une pression hydrostatique opposée à l'équation (1) de la littérature, on constate que la dernière est, formellement, le cas particulier de notre équation (25), pour la situation où la barrière hydrostatique que le film doit surmonter est nulle ($h = 0$) :

$$Q = -\frac{\sigma_0 - \sigma}{2\eta H} \delta^2 a. \tag{25'}$$

Mais, tandis que dans l'expression (1) — écrite pour une fente superficielle — on néglige l'écoulement du support, ce qui la rend inapplicable à la majorité des cas pratiques, dans l'équation (25′) on accepte l'entraînement du liquide dans l'épaisseur tout entière de la pellicule et on ne tient pas compte de la viscosité superficielle.

La dernière présomption nécessite une explication. En effet, si la couche superficielle proprement dite — plus riche en substance tensioactive — s'écoulait d'abord, tandis que le support en sa majeure partie restait sur place, la tension superficielle de la surface contaminée devrait croître avec le temps, une « décontamination » de la surface ayant lieu au fur et à mesure que l'écoulement se déroule. Le fait a été constaté expérimentalement dans le cas des films insolubles.[44–46, 52] Mais, pendant l'écoulement à travers des canaux horizontaux des films solubles étudiés par nous, la tension superficielle de la solution reste pratiquement constante ; d'ici on peut conclure que c'est la solution tout entière qui s'écoule, en « bloc », par le canal, et non seulement la couche superficielle. Il s'ensuit que la dissipation de l'énergie dans la couche superficielle proprement dite est réduite vis-à-vis de la dissipation de l'énergie dans la phase de volume et — en accord avec l'affirmation de Lévitch[43] — il nous semble admissible de négliger la viscosité superficielle. C'est également probable que le caractère différent du support, qui dans notre cas est une solution, y joue lui aussi son rôle.

Enfin, les expressions (25), (27) et (28) décrivent un fait plus général que celui connu dans la littérature, à savoir le cas où le support se meut non seulement dans le même sens que la couche superficielle, mais aussi dans le sens inverse, tout cela n'étant qu'une conséquence du modèle choisi : l'écoulement superficiel contre la pression hydrostatique.

Les conclusions théoriques précédentes se soumettent d'une façon satisfaisante à la vérification expérimentale. C'est ainsi qu'on peut calculer Q_s, en colorant la solution de substance tensio-active d'un colorant adéquat et en mesurant, après un certain intervalle de temps, la concentration du colorant dans le solvant, qui au début de l'expérience était incolore. Q_v peut être déterminé d'une manière semblable, c'est-à-dire en colorant le solvant. Les courbes expérimentales $Q_{s(v)} = f(h)$ obtenues de cette façon ont, qualitativement, l'allure prédite par les équations (25), (27) et (28). On constate expérimentalement que tandis que l'écoulement superficiel de la solution vers le haut de la pente se manifeste dès les plus petites valeurs de la différence de niveau hydrostatique h (conformément à l'inégalité (20)), l'écoulement inverse, de « volume », du solvant apparaît seulement à des valeurs plus élevées du h (inégalité (21)). Dans un certain intervalle de valeurs h (inégalité (24)) une « convection » se produit, en fait.

Cependant, si l'on calcule les valeurs théoriques des débits conformément aux expressions (25), (27) et (28), en assimilant la pellicule expérimentale — section triangle isocèle aux côtés légèrement courbés (fig. 1) — à la pellicule théorique plate (fig. 3), de sorte que l'épaisseur δ de la pellicule corresponde à la hauteur du triangle et sa largeur a à la base du triangle, on obtient des valeurs à 1—2 ordres de grandeur près plus élevées que celles expérimentales. En outre, il semble normal que le débit à travers la pellicule triangulaire limitée par deux parois solides soit réduit vis-à-vis de celui qui traverse la pellicule plate.

En résumé, la théorie hydrodynamique de l'écoulement superficiel contre la pression hydrostatique à travers la pellicule plate de largeur indéfinie, appliquée au cas expérimental réalisé, se vérifie seulement du point de vue qualitatif.[55]

3. L'ÉCOULEMENT SUPERFICIEL À TRAVERS DES CANAUX À SECTION TRIANGULAIRE ET RECTANGULAIRE

En vue de l'analyse théorique de l'effet des parois latérales, nous avons considéré pour le moment le cas, plus simple, où l'écoulement superficiel a lieu par des *canaux horizontaux* à section triangulaire et rectangulaire.

En ce cas ($h = 0$) les forces de volume f seront équilibrées par la réaction du canal, mais la pression p peut être considérée constante ; donc l'équation Navier-Stokes (9) se réduit à

$$\Delta \vec{v} = 0. \tag{29}$$

En choisissant de nouveau l'axe Ox dans la direction de l'écoulement ($v_x \neq 0$, $v_y = 0$, $v_z = 0$) et en admettant que les dimensions du canal sont indépendantes de la coordonnée x (c'est-à-dire sa section est constante), la vitesse v_x doit satisfaire l'équation bidimensionnelle de Laplace :

$$\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} = 0. \tag{30}$$

Cela va de soi que, vu le gradient de tension superficielle, il faut que sur la surface de séparation liquide/gaz (L) la condition

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial n} \right)_L \tag{31}$$

soit accomplie, où n est la coordonnée normale à la surface. D'autre part, le liquide a une viscosité finie et, par conséquent, à la paroi — à l'interface solide/liquide (Σ) — la condition :

$$(v_x)_\Sigma = 0 \tag{32}$$

sera satisfaite.

Nous avons trouvé la solution de l'équation (30), avec les conditions à la limite (31) et (32) pour le cas des canaux aux sections géométriques bien déterminées, en recourant à la méthode des transformations conformes liée à la théorie des fonctions à variable complexe. [56]

Sur cette base, on trouve les expressions suivantes pour le débit de l'écoulement superficiel, dans divers types de canaux :

a. le canal a la *section triangle rectangle*, et le ménisque liquide — toujours par section — est une droite (l'hypoténuse) :

$$Q = \frac{\sigma - \sigma_0}{6 \eta H} \delta^3 ; \tag{33}$$

b. le canal a la *section triangle équilatéral* et le ménisque est approximé cette fois à une hyperbole :

$$Q = \frac{2\sqrt{2}(\sigma - \sigma_0)}{45 \eta H} \delta^3 ; \tag{34}$$

dans tous les deux cas, δ est la profondeur du canal (la hauteur du triangle) ;

c. le canal a la *section rectangulaire*, δ étant sa largeur et γ sa profondeur :

$$Q = \frac{4(\sigma - \sigma_0)\delta^3}{\eta \pi^4 H} \left[\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} - \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} \frac{1}{\cot\mathrm{h} \dfrac{n\pi}{\delta} \gamma} \right] \quad (n = 2\nu - 1) ; \tag{35}$$

d. si $\gamma = \delta$ (section carrée) le développement des sommes dans l'équation (35) conduit à une approximation satisfaisante :

$$Q = \frac{3{,}90362}{\eta \pi^4} \cdot \frac{\sigma - \sigma_0}{H} \delta^3 . \tag{36}$$

Les expressions (33—36) proposées ici montrent que l'existence des parois latérales provoque un amoindrissement considérable — à cause de la viscosité — du débit superficiel à travers des canaux à section déterminée, vis-à-vis du débit par la pellicule plate. On peut montrer, aussi, que vu l'existence des parois latérales, la dépendance parabolique de la vitesse n'est plus complètement satisfaite et que certaines turbulences apparaissent.

---

[56] R. Deutsch, P. Sandru et E. Chifu, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **1965**, 91.

Si l'on compare maintenant les équations (34) et (25'), on voit que pour la pellicule à section triangle rectangle au ménisque liquide courbé — modèle semblable à celui réalisé expérimentalement par nous — le débit se réduit à un ordre de grandeur par rapport à celui pour la pellicule plate ; le résultat concorde avec les données expérimentales citées au point 2.[55] Il est nécessaire encore de souligner que la section de la pellicule expérimentale (fig. 1) est légèrement différente de celle pour laquelle l'équation (34) a été écrite.

D'autre part, il est évident que la théorie qui conduit aux équations (33—36) n'est pas encore valable pour l'écoulement dans tous les deux sens, à travers des canaux aux sections géométriques déterminées ; elle se réfère seulement aux canaux horizontaux, quand le débit de « volume » n'apparaît pas.

Enfin, on remarque le fait que l'équation (33) pour des canaux à section rectangulaire est semblable à l'expression (3) de Harkins-Kirkwood et Hansen, qui se retrouve ici dans le cadre de la méthode générale de calcul abordée dans notre travail.[56]

4. L'ÉQUATION D'ÉQUILIBRE PRESSION SUPERFICIELLE. PRESSION HYDROSTATIQUE

Le traitement hydrodynamique de l'écoulement superficiel contre la pression hydrostatique à travers la pellicule plate — exposé aux points 1 et 2 de l'article — conduit à deux équations qui décrivent l'équilibre entre la pression superficielle et la pression hydrostatique.

En effet, l'équation (23) :

$$\sigma_0 - \sigma = \frac{\delta}{2} \; hdg \tag{23}$$

indique le fait que la vitesse est devenue nulle à la surface de la pellicule ($((v_x)_{y=\delta} = 0$ dans l'équation (17)), ou, autrement dit, que l'épaisseur de la couche « superficielle » a été annulée ($\Delta = 0$ dans l'équation (22)).

D'autre part, de la condition du débit total nul ($Q = 0$ dans l'équation (25)) il résulte :

$$\sigma_0 - \sigma = \frac{2}{3}\, \delta \, hdg. \tag{37}$$

Dans ce cas, cependant, la vitesse à la surface liquide/gaz n'est pas nulle, parce que, d'après l'équation (22) une couche superficielle d'épaisseur $\Delta = \delta/3$ se déplace encore vers le solvant, donc l'écoulement « superficiel » se poursuit.

C'est pour cela qu'il est normal d'admettre que — dans les limites des erreurs de détermination — nos expériences d'équilibre correspondent à l'équation (23) : l'annulation de la vitesse à la surface de la pellicule.

Ainsi, l'équation (8) proposée par nous auparavant et qui prévoit la proportionnalité directe entre la pression superficielle et la pression hydrostatique opposée où l'écoulement superficiel s'arrête, obtient un fondement hydrodynamique.

Cependant, il faut observer que, malgré la coïncidence formelle entre l'équation (8) obtenue sur base statique — de l'équilibre des forces — et l'expression (23) fondée du point de vue hydrodynamique, les raisonnements utilisés ont, évidemment, des caractères différents. Du point de vue statique, on suppose que — à l'équilibre — le poids de la pellicule liquide entière du canal, en « bloc », est soutenu par la force superficielle. Or, en accord avec les développements hydrodynamiques (le point 2 de l'ouvrage), il apparaît en réalité une « convection », l'équilibre se concrétisant par l'annulation de l'épaisseur de la couche « superficielle ». Le résultat final est, cependant, le même. [55]

Supposons maintenant que la surface liquide/gaz de la pellicule n'est pas plane, en concordance avec les admissions indiquées aux points 1 et 2 du travail présent mais qu'elle présente une courbure. En effet, si cette courbure est orientée d'après Oz, la raie de courbure R étant constante le long de la pellicule—donc dans la direction Ox — dans l'équation (13) p est la pression capillaire. Or, la pression capillaire ne peut plus être considérée constante le long de la pellicule, à cause du gradient de tension superficielle. Par conséquent, au lieu de l'équation (15) on écrira :

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} = 2\,\frac{\sigma_0/R - \sigma/R}{H}. \tag{38}$$

En introduisant dans l'équation (13) la condition (38) au lieu de (15), on obtient l'expression semblable à (17) :

$$v_x = \frac{1}{\eta H}\left(\sigma - \sigma_0 + hdg\,\delta - 2\,\frac{\sigma_0 - \sigma}{R}\,\delta\right) y + \frac{1}{2\,\eta H}\left(2\,\frac{\sigma_0 - \sigma}{R} - hdg\right) y^2. \tag{17'}$$

De (17′) on obtient, pour la vitesse nulle à la surface de la pellicule $(v_x)_{y=\delta} = 0$:

$$\sigma_0 - \sigma = \frac{\delta}{2}\left(1 + \frac{\delta}{R}\right)^{-1} hdg \tag{39}$$

équation de même forme que (23). Cependant, pour des valeurs finies de la raie de courbure surgit un amoindrissement du coefficient numérique qui multiplie la grosseur δ de la pellicule.

On peut soulever enfin le problème si la forme de la relation (23), obtenue par la pellicule théorique plate se conserve aussi dans le cas des pellicules situées dans des canaux aux sections géométriques déterminées.

Pour résoudre cette question, on partira de nouveau de l'équation Navier-Stokes (9) ; en supposant que la pression p dépend seulement de celle extérieure, constante (grad $p = 0$), et que l'axe Ox est dirigé au long du canal à section constante, — donc dans la direction de l'écoulement ($v_x = v_x(y, z)$, $v_y = 0$, $v_z = 0$) — l'équation (9) peut être écrite :

$$\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} = \frac{f_x}{\eta}. \tag{40}$$

Pour la pellicule limitée par des parois latérales solides, il est évident que, lorsque la vitesse à la surface de séparation liquide/gaz (L) s'annule, la condition

$$v_x\,|_{\Sigma.\,L} = 0 \tag{41}$$

est accomplie, Σ étant la surface solide/liquide. L'équation (41) indique le fait que dans cette situation la vitesse est devenue nulle le long du contour bidimensionnel entier qui limite la pellicule, donc sur tout le contour d'un domaine simple connexe.

En introduisant la fonction :

$$\varphi(y, z) = \frac{4\pi H\eta}{gh} v_x(y, z) \tag{42}$$

et en tenant compte de l'expression (16) :

$$f_x = \frac{hdg}{H}$$

de l'équation (40) résulte :

$$\Delta\varphi = 4\pi d. \tag{43}$$

On voit ainsi que la fonction φ satisfait justement l'équation Poisson de l'électrostatique. Le problème se réduit donc à résoudre l'équation (43), la condition à la limite étant :

$$\varphi\,|_{\Sigma.\,L} = 0 \tag{44}$$

où φ s'assimile au potentiel électrique et d à la densité de charges. En tenant compte de l'équation (31), de la relation (14) et de la condition (44), l'intégration de l'équation (43) donne :

$$h = \frac{4\pi(\sigma - \sigma_0)}{g\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right)_L}. \tag{45}$$

De l'équation (45) il résulte que pour trouver la condition d'équilibre pression superficielle — pression hydrostatique, il faut calculer la dérivée $(\partial\varphi/\partial n)_L$, ou, plus correctement, sa valeur moyenne $\overline{(\partial\varphi/\partial n)}_L$. Il est donc nécessaire de trouver le potentiel φ du champ électrostatique bidimensionnel, étant donné la distribution des charges au dedans d'un domaine et la valeur du potentiel aux extrémités de ce domaine. Puisqu'à l'équilibre $\varphi = 0$ (équation 44) le long du contour entier, il reste à déterminer le champ électrostatique à l'intérieur du domaine bidimensionnel — assimilé à la section du canal — domaine écrané par un conducteur idéal qui forme ses limites, la densité de charges y étant d.

Sur cette base, en appliquant la méthode des images électriques, on peut calculer la densité de charges d par développement en série Fourier et trouver ainsi la valeur φ qui satisfait l'équation (43), respectivement $\overline{(\partial\varphi/\partial n)}_L$, pour le cas des domaines bidimensionnels rectangle et triangle équilatéral.[57]

---

[57] R. Deutsch, H. Szöcs et E. Chifu, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **1965**, 99.

Cependant, vu que — particulièrement pour le cas section triangle — les expressions obtenues sont trop compliquées et lourdes, la solution peut être approximée par polynômes, en appliquant les methodes variationnelles, comme la variante Ritz-Galerkin. De cette manière on obtient finalement pour le canal à section triangle équilatéral :

$$\sigma_0 - \sigma = \frac{\delta}{6{,}93} hdg \tag{46}$$

où δ est la hauteur du triangle, et pour le cas du canal à section rectangulaire :

$$\sigma_0 - \sigma = \frac{\delta}{1{,}52}\left(1 + \frac{\delta^2}{a^2}\right)^{-1} hdg \tag{47}$$

δ étant la profondeur du canal et a sa largeur.

On trouve ainsi un fondement théorique du fait que la forme de l'équation d'équilibre $(\sigma_0 - \sigma) = f(hdg)$ ne change pas si, au lieu de la pellicule plate (équation 23) on utilise des pellicules situées dans des canaux à section triangle (équation 46) ou rectangle (équation 47). Les résultats sont en accord avec nos mesures expérimentales, où nous avons utilisé des canaux à section triangulaire, et elles vérifient d'une façon satisfaisante la relation (8), de même forme que (46).

Revue Roumaine de Chimie, 11, 873–889 (1966)

[illegible]

Pour aller [illegible] pour les cas [illegible] les expressions [illegible] sont trop compliquées et lourdes, la solution peut être approchée [illegible] en appliquant les méthodes variationnelles, comme la méthode [illegible]

[illegible]

où δ est le moment de [illegible]

[illegible]

[illegible]

On [illegible]

[illegible]

Revue Roumaine de Chimie, 11, 891–895 (1966)

CHEMICAL STATE OF ^{32}P ATOMS RESULTING THROUGH (n, p) REACTION FROM ELEMENTARY SULPHUR

I. THE BEHAVIOUR OF ^{32}P IN THE PRESENCE OF PCl_5

P. I. BEBEŞEL and C. N. ŢURCANU

Institute for Atomic Physics, Academy of the Socialist Republic
of Romania, Bucharest

Received November 9, 1965

The chemical state of ^{32}P atoms resulting through (n, p) nuclear reaction in elementary sulphur has been studied. The formation of a phosphorus compound labelled ^{32}P as a result of the reaction between the atoms of radioactive phosphorus from the irradiated sulphur target in the reactor and phosphorus pentachloride, has been put into evidence. The formation of this marked compound shows the existence of ^{32}P atoms in a reactive state. A new method of obtaining phosphorus compounds labelled ^{32}P of great specific activity, in an entirely new way, has been found.

Radioactive phosphorus ^{32}P is obtained in a nuclear reactor through reactions of the (n, γ), (n, p) or (n, α) type, the targets for each being respectively: elementary phosphorus or phosphorus combinations, elementary sulphur or sulphur combinations, different chlorinated combinations.

The chemical state of the ^{32}P atoms resulting through these nuclear reactions has been studied, [1–5] and the hypothesis has been put forward that the radioactive phosphorus atoms might be in an oxidated form, which when contacting aqueous mediums hydrolyses slightly, stabilizing in different chemical forms of the oxygenated phosphoric acids.

Taking into account the great chemical reactivity of the ^{32}P atoms from the irradiated sulphur target, we have worked in nonaqueous mediums, considering that in this way investigations on the chemical state of the ^{32}P atoms are by far more direct.

Right from the beginning we have started with the idea of finding a chemical reaction which should put into evidence the presence of ^{32}P atoms, possibly in an elementary state. For this, we have made use of the classical reaction of the synthesis of phosphorus trichloride from elementary phosphorus and phosphorus pentachloride, the activity inducted in

---

[1] F. E. Whitmore, *Nature*, **164**, 240 (1949).

[2] F. A. Korshunov and A. I. Shafiev, *Zhur. neorg. Khim.*, **3**, 95 (1958).

[3] A. M. Nesmeyanov and I. Tsifka, *Radiokhimiya*, **1**, 82 (1959).

[4] J. B. Dahl and D. R. Birkehund, "Radioisotopes Phys. Sci. Ind. Proc. Conf. Use", Copenhagen, 1960, vol. 2. p. 471 (Publ. 1962).

[5] Jiri Cifca, Czech. Pat. 107306, May 15, 1963, Appl. in Dec. 5, 1961, *Chem. Abstr.*, **60**, 10146 b.

phosphorus trichloride, formed in case of mixture of irradiated sulphur and phosphorus pentachloride, being a direct measure of ^{32}P atoms existing in an elementary state.

EXPERIMENTAL

The targets of crystallized elementary sulphur, of *p.a.* chemical purity have been irradiated in quartz phials in the reactor submitted to a flow of 10^{13} n/cm^2.s for 10 hours. The activities of samples have varied from 1.5 to 2 mCi/g sulphur. The phosphorus penta- and trichloride used were B.D.H. products of *p.a.* chemical purity. The activity measurements have been made with a frontal counter with a mica sight-hole of 1 mg/cm^2.

The irradiated sulphur sample (150 mg), has been decanted into a distillation-flask equipped with an ascending refrigerent, connected to the atmosphere by a tube of anhydric calcium chloride. Phosphorus pentachloride (1000 mg) and phosphorus trichloride (inactive) were added into the flask, after which it was refluxed on a water-bath at the boiling temperature of the phosphorus trichloride, 75.5°. The phosphorus trichloride has been added to obtain a homogenous reaction medium, as heated it dissolves not only the sulphur but also the phosphorus pentachloride, and at the same time to serve as a carrier for the marked phosphoric trichloride resulting through the reaction : $^{32}P + PCl_5 = {}^{32}PCl_3$. After refluxing and subsequent cooling of the reaction mixture, the ascending refrigerent has been replaced by a descending refrigerent, and the liquid has been distilled on a water bath, collecting the fraction distilling at 75.5°.

For the activity measurements a milliliter of the distilled phosphorus trichloride has been taken each time and has been hydrolysed in 50 ml of 2% sodium hydroxide. From the obtained solution deposits have been made for measurements. The total activity of radioactive phosphorus has been determined for each sample of sulphur processed.

The radiochemical purity of phosphorus trichloride distilled has been determined through the semiabsorption curve in aluminium leaves, the results showing only the presence of ^{32}P.

RESULTS AND DISCUSSION

In table 1 the experimental results obtained in the case of the reaction mixtures : irradiated sulphur, phosphorus pentachloride, phosphorus trichloride, have been presented. The results show that in phosphorus trichloride an activity of approximately 36% of the total activity of the ^{32}P from the sulphur target has been obtained. The yield in labelled phosphorus trichloride is not influenced either by the time of reaction which went from 0.5 to 6 hours, or by the quantity of inactive phosphorus trichloride which varied from 5 to 15 ml.

The appearance of some activity in phosphorus trichloride puts into evidence the possibility of radioactive phosphorus atoms to react with phosphorus trichloride, according to the chemical equation :

$$^{32}2P + 3PCl_5 = {}^{32}5PCl_3$$

But taking into account the fact that in the reaction medium phosphorus trichloride has been found as a carrier right from the beginning, there could have existed the possibility of labelling the latter as a result of a process of isotopic exchange with the atoms of radioactive phosphorus of the target.

Table 1

Determining of inducted activity in phosphorus trichloride in the reaction mixture: irradiated sulphur, phosphorus penta- and trichloride

no	target mg. sulphur	PCl_5 mg	PCl_3 ml	Reflux time hours	Total activity imp/min	Activity in PCl_3 imp/min	Yield in $^{32}PCl_3$ %	Medium yield %
1	150	1000	5	0.5	2.21×10^7	0.79×10^7	35.8	36.1
2	150	1000	10	1	2.15×10^7	0.73×10^7	34.2	
3	150	1000	10	2	1.80×10^7	0.66×10^7	36.9	
4	150	1000	10	4	2.00×10^7	0.74×10^7	37.1	
5	150	1000	15	2	2.30×10^7	0.79×10^7	34.7	
6	150	1000	15	4	2.20×10^7	0.80×10^7	36.4	
7	150	1000	10	6	2.40×10^7	0.91×10^7	38.1	

To clear this matter up we have made a series of experiences in which we have watched the isotopic exchange between phosphorus trichloride and the active sorts of ^{32}P from the sulphur target. To this purpose the samples of irradiated sulphur have been treated with phosphorus trichloride and refluxed at different times of reaction. The results, which are given in table 2 show clearly that under the respective working conditions the isotopic exchange does not take place and by this confirm that the labelling is due to the chemical reaction presented above.

Table 2

Determining of inducted activity in reaction mixture: irradiated sulphur, phosphorus trichloride

no	target mg. sulphur	PCl_3 ml	Reflux time hours	Total activity imp/min	Activity in PCl_3 imp/min
1	150	5	0.5	1.90×10^7	0
2	150	5	1	2.5×10^7	0
3	150	10	2	2.12×10^7	0
4	150	10	4	2.36×10^7	0
5	150	15	2	1.81×10^7	0
6	150	15	6	1.84×10^7	0

From the carried out experiences we have concluded that after the complete distillation of phosphorus trichloride, part of the radioactive phosphorus activity remains in the phosphoric pentachloride. Aiming at measuring this activity, we have added a quantity of inactive red phosphorus to the reaction mixture: irradiated sulphur, phosphorus pentachloride, phosphorus trichloride, before the distillation of the phosphorus trichloride, to turn the phosphorus pentachloride totally into trichloride. The results of these experiments which are illustrated on table 3, show that under these conditions nearly double activities of the phosphorus trichloride (67% instead of 36%) are obtained.

In table 4 the repartition of the activity of ^{32}P in a reaction mixture of irradiated sulphur, phosphorus pentachloride and phosphorus trichloride is given.

Table 3

Determining of inducted activity in phosphorus trichloride in reaction mixture: irradiated sulphur, phosphorus pentachloride, phosphorus trichloride

no	Target mg sulphur	PCl_5 mg	PCl_3	Red phos. mg	Total activity imp./min	Activity in PCl_3 imp./min	Yield in $^{32}PCl_3$ %	Medium yield %
1	150	1000	10	200	2.00×10^7	1.36×10^7	68.1	67.5
2	150	1000	10	200	1.80×10^7	1.20×10^7	67.2	
3	150	1000	10	200	2.20×10^7	1.53×10^7	69.8	
4	150	1000	10	200	1.93×10^7	1.26×10^7	65.5	
5	150	1000	10	200	2.33×10^7	1.54×10^7	66.3	
6	150	1000	10	200	2.40×10^7	1.63×10^7	68.2	

Table 4

Repartition of the activity of radioactive phosphorus in reaction mixture: irradiated sulphur, phosphorus pentachloride and phosphorus trichloride

no	Total activity imp/min	Activity in PCl_3		Activity in PCl_5		Residual activity imp/min	
		imp/min	%	imp/min	%	imp/min	%
1	2.21×10^7	0.80×10^7	36.8	0.69×10^7	31.4	0.70×10^7	31.8
2	1.82×10^7	0.64×10^7	35.2	0.58×10^7	32.4	0.59×10^7	32.5
3	1.94×10^7	0.69×10^7	35.9	0.64×10^7	33.4	0.59×10^7	30.7
4	1.99×10^7	0.76×10^7	37.5	0.55×10^7	28.3	0.68×10^7	34.2
5	2.01×10^7	0.73×10^7	36.1	0.60×10^7	30.0	1.68×10^7	33.9
6	2.35×10^7	0.87×10^7	37.3	0.73×10^7	31.2	0.74×10^7	31.5

One can see that approximately 36% of the activity is found in phosphorus trichloride, approximately 31% in phosphorus pentachloride, and approximately 32% remains in the rest. The activity in the rest has been put into evidence as phosphoric ion labelled with ^{32}P, by hydrolysis with hydrochloric acid 1 N, after complete separation of phosphorus trichloride and pentachloride.

The appearance of an activity in phosphorus pentachloride as it can be seen in table 4 can be explained by a process of isotopic exchange between the former and the labelled phosphorus trichloride which is formed in the primary reaction.

The labelling of phosphoric pentachloride ^{32}P by a process of isotopic exchange between the atoms of ^{32}P from the sulphur target and the pentachloride, is not possible as at 75.5°, at which the experience has been achieved, the chemical reaction of the formation of the trichloride takes place. We also fail to see the possibility of favouring this exchange against that with phosphorus trichloride.

The experimental confirmation of the transfer of radioactive phosphorus between the trichloride and the labelled pentachloride, is given in table 5.

In the case of repeated extractions with the same volume of inactive trichloride of the irradiated sulphur-phosphorus pentachloride mixture remaining after the first distillation, the ratio of the activities of two

Table 5

Determining of inducted activity in phosphorus trichloride in the case of repeated extractions from the mixture: irradiated sulphur, phosphorus pentachloride and phosphorus trichloride for a refluxion time of 30 minutes

no.	A_1 imp/min	A_2 imp/min	A_3 imp/min	A_4 imp/min	A_1/A_2	A_2/A_3	A_3/A_4
1	2.42×10^7	1.11×10^7	0.53×10^7	0.23×10^7	2.19	2.09	2.30
2	2.64×10^7	1.31×10^7	0.66×10^7	0.32×10^7	2.01	1.99	2.06
3	2.24×10^7	1.04×10^7	0.48×10^7	0.25×10^7	2.15	2.17	1.96
4	2.13×10^7	1.01×10^7	0.49×10^7	0.22×10^7	2.11	2.06	2.24

consecutive extractions is approximatively constant. Though our experiences have shown clearly that an activity transfer takes place, by calculating the specific activities obtained in phosphorus trichloride and phosphorus pentachloride (considering that we have a homogeneous isotopic exchange) the values obtained do not agree with those obtained theoretically. In a further paper we shall bring the results obtained by us in the case of the isotopic exchange between labelled phosphorus trichloride and phosphorus pentachloride at boiling temperature of the trichloride.

The results obtained by us point out that the labelling of phosphorus trichloride labelled ^{32}P, takes place exclusively as a result of the chemical reaction between the radioactive atoms of phosphorus to be found in the sulphur target and phosphorus pentachloride. As this reaction takes place only with elementary phosphorus, we are considering that part of the radioactive phosphorus of the target is in an elementary state, or is stabilized, in the conditions of our experiment, in this chemical state.

Researches developing at present will make this hypothesis clearer.

Summing up, we consider that under our working conditions the following reactions take place:

$$^{32}P + PCl_5 = {}^{32}PCl_3 \text{ (synthesis reaction)}$$
$$^{32}PCl_3 + PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + {}^{32}PCl_5 \text{ (exchange reaction).}$$

CONCLUSIONS

Our experiments bring new data in the problem of the chemical state of ^{32}P resulting in the nuclear reaction (n, p) of elementary sulphur. The possibility of obtaining phosphorus compounds labelled ^{32}P of great specific activity by a totally original way, has been put into evidence.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 891–895 (1966)

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 897–899 (1966)

A CONVENIENT METHOD FOR PREPARING SHORT-CHAIN α, ω-DICHLOROMETHYLSILOXANES

IONEL HAIDUC

Faculty of Chemistry Babeş-Bolyai University, Cluj

Received December 25, 1965

A convenient method is proposed, for the preparation of 1,3-dichlorotetramethyldisiloxane and 1,5-dichlorohexamethyltrisiloxane, based on the heterofunctional condensation of a partially ethoxylated dimethyldichlorosilane, in the presence of ferric chloride.

The short-chain, α, ω-dichlorosiloxanes $Cl(R_2SiO)_nSiR_2Cl$ are very useful intermediates for many syntheses of organosilicon derivatives. Compounds of this type, containing four or more siloxane groups in the chain ($n \geqslant 3$) are now readily available by the telomerization of organocyclosiloxanes with diorganodichlorosilanes.[1,2] However, the existing methods for preparing the lower members of this series, i.e. the oligomers with n = 1 and 2, are not convenient for large scale synthesis. During a study related to the synthesis of some new inorganic silicon-containing heterocycles[3,4] we were compelled to find a convenient method for preparing relatively large quantities of 1,3-dichlorotetramethyldisiloxane and 1,5-dichlorohexamethyltrisiloxane.

The methods used so far for the synthesis of the title compounds involve either partial hydrolysis of dimethyldichlorosilane in a dioxane-diethyl ether system[5,6] or the reaction of dimethyldichlorosilane with ferric oxide,[7,8] but none of them could be used on a large preparative scale. The partial hydrolysis requires a large amount of diethyl ether as solvent and the yield is low; the second method is troublesome because the organochlorosilanes are difficult to separate from the ferric oxide and the yield is also unsatisfactory. A better method for the preparation of

---

[1] K. A. Andrianov and V. V. Severnyi, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **134**, 1347 (1960); **146**, 601 (1962); *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, **1961**, 1456, 1788; **1964**, 1268.

[2] K. A. Andrianov and V. V. Severnyi, *J. Organometal. Chem.*, **1**, 268, (1964).

[3] K. A. Andrianov, I. Haiduc and. L. M. Khananashvili, *Izvest. Akad. Nauk S.S.SR., Otdel khim. Nauk*. **1963**, 1701; *Zhur. obschei Khim.*, **32**, 2450 (1962); **33**, 2790 (1963).

[4] I. Haiduc, Dissertation, Moscow Institute of Fine Chemicals Technology, Moscow, 1963.

[5] W. Patnode and D. F. Wilcock, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 358 (1946).

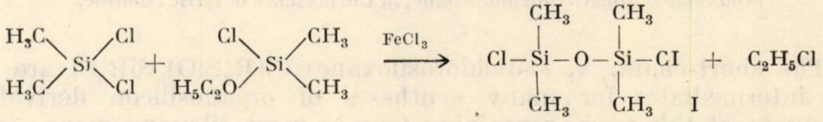
[6] H. Baba and S. Nishizaki, Japan. Pat. 1444 (1957); *Chem. Abstr.*, **52**, 4678 (1958).

[7] E. Frainnet, R. Calas and C. Fritsch, *Bull. Soc. chim. France*, **1960**, 1480.

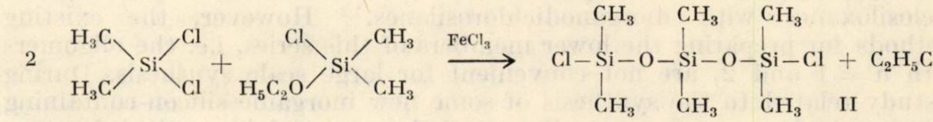
[8] K. A. Andrianov, L. M. Khananashvili, Khan En-Dze and Tikhonov V. S., *Zhur. obshchei Khim.*, **32**, 3951 (1960).

α, ω-dichloro-organosiloxanes with $n = 1$ and 2 has been proposed by Sokolov.[9,10] This method is based on the heterofunctional condensation of alkoxysilanes with chlorosilanes, in the presence of ferric chloride, without any solvent.

Using this reaction we found, that a very convenient method for preparing α, ω- dichloro-methylsiloxanes $Cl(CH_3)_2SiO_nSi(CH_3)_2Cl$ with $n = 1$ and 2, is the refluxation with ferric chloride of a mixture resulted by partial replacement of chlorine for ethoxy groups in dimethyldichlorosilane.[4] If dimethyldichlorosilane is treated with slightly less than a half of the amount of ethyl alcohol, required for the complete replacement of chlorine for ethoxy groups, a mixture results, which may contain unreacted $(CH_3)_2SiCl_2$, the chloroethoxy derivative $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)Cl$ and the product of complete substitution $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$. If this mixture is refluxed, without separating the individual components, in the presence of 1–2% ferric chloride (calculated towards the starting $(CH_3)_2SiCl_2$), the heterofunctional condensation reactions which occur, yield mainly α, ω-dichlorodi- and -trisiloxanes :



I



II

The starting dimethyldichlorosilane can be partly recovered unchanged at the end of the reaction. Thus, up to 25% of the starting $(CH_3)_2SiCl_2$ was recovered in different runs. The yield, calculated towards the dimethyldichlorosilane consumed in the reaction varies between 34–44% for 1,3-dichlorotetramethyldisiloxane (I) and between 26–41% for 1,5-dichlorohexamethyltrisiloxane (II) in different runs. The residue after the distillation of these compounds was, in different runs, either a viscous oil or a rubber-like polisiloxane.

Our method has the advantage of not requiring the use of any solvent and thus, large amounts of the title compounds can be obtained by working on a relatively small scale. The troublesome use of ether is avoided and the method can be used at any scale. By this method kilogramme amounts of the compounds under discussion can be easily prepared in laboratory, what is not conveniently possible with other previously reported methods.

---

[9] N. N. Sokolov and K. A. Andrianov, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, **1957**, 806.

[10] N. N. Sokolov, "Metody sinteza poliorganosiloksanov", Gosenergoizdat, Moscow, 1959, p. 159.

EXPERIMENTAL

The results of three typical runs are indicated in table 1, where the balance of dimethyldichlorosilane is given. From these results it follows that the best yield of 1,3-dichlorotetramethyldisiloxane is attained by using absolute ethyl alcohol and 1% $FeCl_3.6H_2O$ (towards the amount of starting dimethyldichlorosilane). The use of non-anhydrous alcohol and lowering the amount of ferric chloride catalyst seem to favour the formation of 1,5-dichlorohexamethyltrisiloxane. To illustrate the details an example of preparation is given :

Table

The balance of dimethyldichlorsilane

Run	R_2SiCl_2[a] taken into reaction	R_2SiCl_2 recovered		R_2SiCl_2 converted into I		R_2SiCl_2 converted into II		R_2SiCl_2 converted into residue and lost	
	g	g	%	g	%	g	%	g	%
1[b]	500	125	25.0	135.5	36.0	156	41.6	84	22.4
2[c]	750	86	11.4	226	34.2	187	28.0	251	37.8
3[d]	296	27	9.1	129	43.6	76.8	25.9	63.2	21.4

a) $R = -CH_3$.

b) 125 g C_2H_5OH, 3g $FeCl_3.6H_2O$ (0,6 % towards the amount of R_2SiCl_2)

c) 125g C_2H_5OH, 15g $FeCl_3.6H_2O$ (2.0% towards R_2SiCl_2)

d) 58g absolute C_2H_5OH, 3g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (1.0 % towards R_2SiCl_2)

In a three-necked flask, equipped with stirrer, a good reflux condenser and dropping funnel, to 296 g dimethyldichlorosilane 57.8 g of absolute ethyl alcohol were added stepwise. The mixture was then refluxed for 1–2 hours, until the evolving of hydrogen chloride ceased. Then, about 3 g of ferric chloride were added to the mixture and the system was heated under reflux for other 3 hours, a sufficient time for the completion of the ethyl chloride evolving. A good reflux condenser is needed at this stage, in order to avoid the elimination of the relatively volatile dimethyldichlorosilane out of the system. After cooling, the mixture was distilled in a fractionating column. The following fractions were collected:

27.0 g (9.1 %) unconsumed dimethyldichlorosilane

101.0 g 1,3-dichlorotetramethyldisiloxane, b.p. 136–138°; Cl (%); found : 34.65; calculated : 34.97;

76.8 g 1,5-dichlorohexamethyltrisiloxane, b.p. 182–185°; Cl (%) : found : 25.69; calculated : 25.64.

RECTIFICATION

Par une regrettable erreur, dans l'ouvrage de A. M. Glatz, Al. C. Răzuș et C. D. Nenitzescu, paru dans la *Revue Roumaine de Chimie*, **11** (1966) les chiffres des ignes 2 et 3 de la page 557, ont été inversés. Le lecteur est donc prié de lire 1716 cm^{-1} au lieu de 1648 cm^{-1} et vice-versa.

REVUES PUBLIÉES PAR LES ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

- **STUDII ȘI CERCETĂRI DE CHIMIE**
- **REVUE ROUMAINE DE CHIMIE**
- **STUDII ȘI CERCETĂRI DE BIOCHIMIE**
- **REVUE ROUMAINE DE BIOCHIMIE**

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1966 OKT. 19

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compușilor organici ai fosforului și ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

VOINEA MARINESCU et collab., **Catecolaminele, Biologie — Patologie** (Les catécholamines, Biologie—Pathologie), 1965, 473 p., 39 lei.

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, Partea I, **Fitochimie**, (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 747 p. +4 annexes +2 pl., 41 lei ; IIe vol., 1965, 747—2009 p. +1 pl., 56 lei, IIIe vol., 1966, 2009—2783 p., 35 lei.

KAZIMIERZ GUMIŃSKI, **Termodinamica proceselor ireversibile** (Thermodynamique des processus irréversibles), traduit du polonais, 1964, 135 p., 6,50 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. +4 pl., 35 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), traduit du russe, 1964, 578 p., 35 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et collab., **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. +6 pl., 27 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei (épuisé).

SILVIA IONESCU, **Reacții chimice induse de radiațiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂȘCUȚIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanțelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. +3 pl., 13,90 lei.

C. D. NENIȚESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 3,65 lei (épuisé).

G. A. RĂDULESCU, **Proprietățile țițeiurilor românești** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 1961, 357 p. +9 pl., 19,20 lei (épuisé).

J. REICHEL, **Tehnologia coloranților antrachinonici** (Technologie des colorants anthraquinoniques), 1961, 440 p. + 3 pl., 21,50 lei (épuisé).

*** **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24.—27. September 1961)**, 1963, 627 p. +4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. „Informația" – c. 3471

43426

Lei 12.—

F1103

REFERÁLVA

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 11
N° 8
Août 1966

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

11, 901 — 1024 (1966), Bucarest

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Rédacteurs en chef adjoints :

A .T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Collège de rédaction :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, M. IONESCU, CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, et Pr G. OSTROGOVICH.

La Revue Roumaine de Chimie paraît 12 fois par an.

Le prix d'un abonnement est de 144 lei.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134–135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance, seront envoyés à la rédaction : 23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Tome 11, Nº 8 Août 1966

Page

FLORICA BĂRBULESCU, AURORA GREFF, I. ŞT. POPESCU et I. SASS, Sur la conductivité équivalente du chlorure de zinc dans des mélanges d'alcool-eau 903– 908

I. RĂDOI, Chronopotentiometrie mit vibrierender Elektrode. I. Die Bestimmung der optimalen Vibrierungsparameter . . . . 909– 918 ✓

I. RĂDOI, Chronopotentiometrie mit vibrierender Elektrode. II. Die Bestimmung der Durchtrittsüberspannung . . . . 919– 925 ✓

ATH. TRUŢIA and MARCELA MUSA, Absorption spectra of divalent cobalt halides in ethanol and acetone 927– 935

C. I. LEPĂDATU, On the electronic spectra of *trans*-[$Cr(III)a_4b_2$] chromophores. III 937– 945

ELENA ANTONESCU and SILVIA PLOŞTINARU, Spectrophotometric study of lanthanides – violuric acid systems 947– 951

ILEANA LUKÁCS, CONSTANŢA STRUSIEVICI und C. LITEANU, Über Vanadate. X. Kinetische Untersuchung der „Bronze I" – ($Me^IV^{IV}V_5^VO_{15}$)-Bildung in den Festkörperreaktionen zwischen V_2O_5 und $Me^I\ VO_3$ (Me^I= Li, Na, K, Ag) 953– 960

C. CHIOTAN and I. ZAMFIR, ^{35}S-labelling of tebesone I (*para*-acetylaminobenzaldehyde thiosemicarbazone), thiourea and phenylthiourea by isotopic exchange . . . . 961– 964 ✓

M. DIMA, I. SCONDAC and ADELHEID ROMAN, Polymers with reactive groups. I. Potentiometric titration of the copolymers acrylic acid-N-vinyl-2-pyrrolidone 965– 973

I. NANU, R. BACALOGLU und GR. POP, Ultrarotspektren von Homo- und Copolymeren des Vinylacetats. I. Maleinsäurediester 975– 981

FRANCISC HODOŞAN and IOAN JUDE, Spectral studies on steroidal nitrate esters. I. Infrared investigations in the 680–1800 cm^{-1} region 983– 991

FRANCISC HODOŞAN and IOAN JUDE, Spectral studies on steroidal nitrate esters. II. Infrared absorption of compounds with two adjacent ONO_2 groups 993– 998

F. CHIRALEU, Infrared spectra of some *p*, *p'*-dihydroxydiphenyl derivates and their corresponding carbamates. I 999–1010

Page

I. GRECU et MARIA NEAMŢU, Combinaisons complexes des thiosemicarbazones. I. Les reineckates vanilline-thiosemicarbazone métalliques 1011–1017

J. ZSAKÓ, M. GIURGIU, LUCREŢIA ALMASI et A. HANTZ, Etude des propriétés physico-chimiques des O,O-dialcoylesters des acides arylsulfonamidophosphoriques et arylsulfonamidothiophosphoriques. II. Les constantes d'acidité des O,O-diéthylesters de certains acides arylsulfonamidophosphoriques dans des mélanges éthanol-eau 1019–1023

Rev. Roumaine Chim. 11, 901–1024 (1966), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 903–908 (1966)

SUR LA CONDUCTIVITÉ ÉQUIVALENTE DU CHLORURE DE ZINC DANS DES MÉLANGES D'ALCOOL-EAU

FLORICA BĂRBULESCU, AURORA GREFF, I. ŞT. POPESCU et I. SASS

Université de Bucarest, Institut Polytechnique, Galaţi

Reçu le 23 février, 1966

On a cherché l'influence de la constante diélectrique et de la viscosité du solvant sur la conductivité équivalente du chlorure de zinc en utilisant comme solvants l'eau, l'alcool méthylique et des mélanges d'alcool-eau.

Le comportement conductométrique des électrolytes dans des solvants non aqueux a fait l'objet de nombreuses recherches, parmi lesquelles citons celles de Carrar, Dutoit Jones, Walden, Franklin, Kraus, Goldschmidt, Müller.

H. Hartley et coll. [1] et A. Gordon et coll. [2] utilisent comme solvants l'alcool méthylique et éthylique. Jones et coll. [3] ont étendu cette étude sur des systèmes ternaires : électrolytes-solvants mixtes (alcool-eau) et ils ont montré que, en général, la conductivité des électrolytes dans des solvants mixtes diminue quand la viscosité augmente et le degré de solvatation croît avec la constante diélectrique du solvant.

Nombre de ces recherches sont effectuées avec des électrolytes uni-univalents. Les travaux de R.L. Batemann et D. T. Ewing [4] donnent une attention spéciale aux électrolytes ayant des valences asymétriques.

Le but de ce travail est de poursuivre l'influence de la constante diélectrique et de la viscosité du solvant sur la conductivité électrique du chlorure de zinc dans des solutions aqueuses, alcooliques et dans des mélanges eau-alcool méthylique de différentes concentrations.

MODE DE TRAVAIL

Les mesures ont été effectuées avec un conductomètre-radiomètre CD_2. Les déterminations ont été faites en l'absence de l'air en utilisant une cellule spéciale (fig. 1), ayant deux récipients *A* et *B*, thermostatés, dans lesquels on maintient la température constante à ±0,01°. Dans le vase *A* on garde le solvant et dans *B*, qui constitue la cellule proprement dite, la solution de chlorure de zinc. Le vase B qui contient les électrodes de platine platiné l_1l_2 est pourvu de deux pipettes de 25 cm^3, parfaitement calibrées p_1 et p_2, reliées à B par les robinets r_1 et r_2.

---

[1] T. H. Mead, O. L. Hughes et H. Hartley, *J .Chem. Soc.*, **1933**, 1207.

[2] R. E. Jervis, D. R. Muir, J. P. Butler et A. R. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2055 (1953).

[3] G. Jones et C. M. Bradshau, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 1780 (1933).

[4] R. L. Batemann et D. T. Ewing, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2137 (1953).

Les mesures ont été faites comme il suit : on a introduit dans B, 50 cm^3 de la solution initiale d'une certaine concentration et on a déterminé la conductivité correspondante. On a continué les mesures avec des solutions de plus en plus diluées. Les dilutions s'obtenaient en ôtant avec la pipette p_2, 25 cm^3 de solution et en introduisant avec la pipette p_1 un volume égal de solvant. On agitait la solution avec de l'azote sous pression, en évacuant et en aspirant plusieurs fois par la plaque en verre fritté f, la solution contenue dans l'espace de l'électrode. L'azote utilisé était purifié et séché afin d'éloigner les traces de H_2O, CO_2 et NH_3.

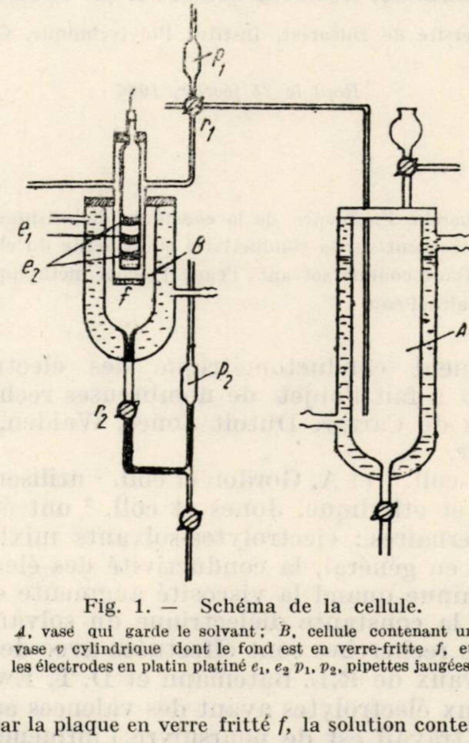


Fig. 1. — Schéma de la cellule.

A, vase qui garde le solvant ; B, cellule contenant un vase v cylindrique dont le fond est en verre-fritte f, et les électrodes en platin platiné e_1, e_2 p_1, p_2, pipettes jaugées.

Pour préparer les solutions, on a utilisé du chlorure de zinc Merck *p.a.* et de l'eau permutée, bidistillée, de conductivité spécifique $0{,}6.10^{-7}$ ohm^{-1} cm^{-1}. L'alcool méthylique absolu *p.a.* a été refluxé sur de l'oxyde de calcium pendant 12 heures, fractionné, et on n'a retenu que la fraction du milieu. Pour séparer les aldéhydes, on a ajouté à l'alcool ainsi obtenu de l'azotate d'argent, on a refluxé de nouveau 12 heures et on a redistillé en retenant seulement la fraction du milieu. La teneur en eau de cet alcool, déterminée par le réactif K. Fischer est moins de 0,01 %, sa conductivité spécifique étant de $0{,}3-0{,}6.10^{-7}$ ohm^{-1} cm^{-1}.

On a préparé d'abord une solution aqueuse décinormale de chlorure de zinc et on l'a laissée un certain temps pour que l'équilibre d'hydrolyse soit atteint. On l'a filtrée pour séparer le $Zn(OH)_2$ formé et on a déterminé complexométriquement la concentration de la solution ainsi obtenue. On a procédé de la même manière avec les solutions alcooliques et avec les solvants mixtes. Les constantes diélectriques des mélanges ont été prises du travail d'Albright et Gosting [5] et les viscosités de celui de Longsworth et Mac Innes.[6]

---

[5] P. S. Albright et L. Y. Gosting, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1061 (1946).

[6] L. G. Longsworth et D. A. Mac Innes, *J. Phys. Chem.*, **43**, 239 (1939).

RÉSULTATS

Dans une première série de mesures, on a déterminé la variation de la conductivité équivalente du chlorure de zinc avec la concentration, dans des solutions aqueuses. Avec les résultats obtenus on a tracé la courbe 1 (fig. 2) qui extrapolée, donne pour Λ_0 la valeur 130 ohm^{-1} cm^2, qui concorde avec 129,9 ohm^{-1} cm^2, calculée d'après les conductivités ioniques connues.

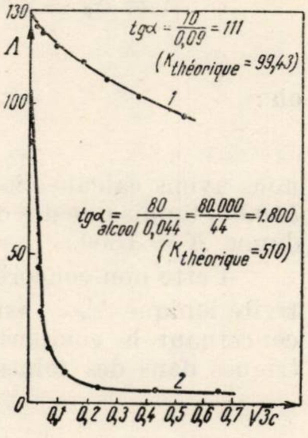


Fig. 2. — Variation de la conductivité équivalente du chlorure de zinc avec la concentration *1)* solution aqueuse, *2)* solution alcoolique.

Afin de calculer l'inclinaison limite de la courbe, on a utilisé la formule d'Onsager :

$$\Lambda = \Lambda_0 - \alpha \sqrt{(|z_1| + |z_2|)\,c} \qquad (1)$$

où :

$$\Lambda = \Lambda_0 - K\sqrt{c}$$

où α est :

$$= \frac{0{,}985.10^6\,\omega}{(D_0T)^{3/2}}\,\Lambda_0 + \frac{29{,}00\,(|z_1| + |z_2|)}{(D_0T)^{1/2}} \qquad (2)$$

et :

$$\omega = \frac{2\,q}{1+q}\,|z_1|\cdot|z_2| \qquad (3)$$

q étant :

$$q = \frac{|z_1|\cdot|z_2|}{(t_1^0\,|z_2| + t_2^0\,|z_1|)\,(|z_1| + |z_2|)}$$

Pour le chlorure de zinc, si l'on remplace les nombres de transport $t^0_{(\text{Cl}^-)}$ et $t^0_{(\text{Zn}^{++})}$par leurs valeurs 0,59 respectivement 0,41, on obtient :

$$q = 0{,}419$$

En remplaçant dans α les constantes par leurs valeurs, on obtient pour 25°, $\alpha = 99{,}43$. On trouve une concordance satisfaisante entre la valeur calculée de K et celle obtenue par l'expérience : la valeur de K calculée est de 172, celle trouvée des données expérimentales est de 192.

★

On a continué cette étude avec des solutions d'alcool méthylique anhydre dans lesquelles le chlorure de zinc se comporte, du point de vue de la conductivité électrique, comme un électrolyte faible. La courbe 2 (fig. 2) montre la variation de la conductivité du chlorure de zinc avec $\sqrt{3\,c}$. Il résulte pour la conductivité équivalente limite, $\Lambda_0 = 110$ $\text{ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-2}$, valeur qui concorde avec celle trouvée par Gatemann et Gibbons .[7]

D'après nos connaissances on n'a pas déterminé le nombre de transport du Zn^{++} dans de l'alcool méthylique de sorte que, la formule d'Onsager ne peut être utilisée sous la forme précédente. E. C. Evers et A. G. Knox [8] donnent pour $\lambda^0_{(\mathrm{Cl}^-)}$, dans une solution d'alcool méthylique, la valeur de 54,7.

---

[7] F. M. Gatemann et V. L. Gibbons, *Amer. Chem. J.*, **48**, 128 (1912).

En tenant compte de cette valeur et en mettant la relation d'Onsager sous la forme :

$$\Lambda = \Lambda_0 - 2{,}8815 \left[\frac{\dfrac{\Lambda_0}{\lambda_0^- + \Lambda_0}}{1 + \sqrt{\dfrac{2}{3} \cdot \dfrac{\Lambda_0}{\lambda_0^- + \Lambda_0}}} \Lambda_0 + 164{,}4 \right] \cdot \sqrt{3c}$$

où :

$$\Lambda = \Lambda_0 - K\sqrt{c}$$

nous avons calculé l'inclinaison limite de la courbe. On obtient pour K, 510,65, tandis que des données expérimentales la pente de la courbe (fig. 2) donne $K = 1800$.

Cette non-concordance, attribuée à la valeur incertaine de la conductivité ionique $\lambda^0_{(\mathrm{Cl}^-)}$, est signalée d'ailleurs aussi dans les quelques travaux concernant le comportement conductométrique des électrolytes asymétriques dans des solutions alcooliques. [9]

★

Il était intéressant d'apprécier les dimensions des ions dans les solutions aqueuses et alcooliques. Dans ce but on a évalué les rayons des ions Zn^{++} et Cl^- en appliquant aux ions la formule de Stokes.

Dans un champ électrique, l'ion subit une force eE, qui dans le mouvement stationnaire des ions est égale à la résistance du fluide :

$$eE = 6\,\pi\,\eta\,r\,v$$

En tenant compte que $V = U\,E$, et en remplaçant U par la contribution λ de l'ion, soit $\lambda = U\,F$, la formule sera :

$$r_s = \frac{F\,e\,z}{6\,\pi\,\eta\,300\,\lambda_0} = \frac{0{,}819}{\eta\,\lambda_0}\,\text{Å}.$$

Dans le tableau 1 on donne les rayons des ions de Zn^{++} et Cl^- en solutions aqueuses et alcooliques calculés d'après nos données expérimentales.

Tableau 1

Rayons ioniques et volumes molaires du Zn^{++} et Cl^-

	η poise	$\lambda^0_{\mathrm{Zn}^{++}}$	$\lambda^0_{\mathrm{Cl}^-}$	$r_s^{\mathrm{Zn}^{++}}$ A⁰	$r_s^{\mathrm{Cl}^-}$ A⁰	$v_s^{\mathrm{Zn}^{++}}$ ml	$v_s^{\mathrm{Cl}^-}$ ml
H_2O	0,00895	53,65	76,35	3,41	1,20	5,04	22,65
CH_3OH	0,0055	54,30	54,7	5,88	2,70	7,99	33,53

---

[8] E. C. Evers et A. G. Knox, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1739 (1951).

[9] M. Barak et H. Hartley, *Z. phys. Chem.*, A **165**, 272 (1933).

En utilisant ces données, on a évalué les volumes des ions d'après la relation de B. E. Conway et coll. [10]

$$v_s = \frac{4\,\pi\,N}{3}\left[1 + \left(\frac{3 \times 8}{4} - 1\right)\frac{r_s}{r_c}\right] r_c^3 \text{ ml.}$$

On a obtenu les valeurs consignées dans le tableau 1, qui donnent pour le volume molaire du $ZnCl_2$ en solutions aqueuse et alcoolique, 27,69 ml, respectivement 41,52 ml.

★

On a continué cette étude avec un solvant mixte qui était un mélange d'eau et d'alcool méthylique, dont la constante diélectrique diminue de 78,30 à 32,66 lorsqu'on modifie la concentration de l'alcool méthylique de 0 % à 100 % en poids, tandis que la viscosité diminue de 0,0089 poise à 0,0055 poise, en présentant un maximum qui se situe à 40 % en poids d'alcool méthylique.

On a cherché l'influence de la constante diélectrique et de la viscosité du solvant sur la conductivité électrique du chlorure de zinc. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 3. Comme on peut voir, plus la concentration de la solution est grande, plus prégnante est l'influence de la constante diélectrique du solvant sur la conductivité équivalente de la solution, comme suite de l'influence des forces électrostatiques qui s'exercent entre les ions. [11] À mesure que les solutions sont plus diluées, ces forces deviennent négligeables et la viscosité du solvant devient le facteur prédominant. Le tableau 2 contient, pour différentes quantités d'alcool, les valeurs correspondantes Λ_0, η, D, $\Lambda_0\eta$ et $\Lambda_0\eta/D$ pour le chlorure de zinc, où η et D se réfèrent au solvant pur.

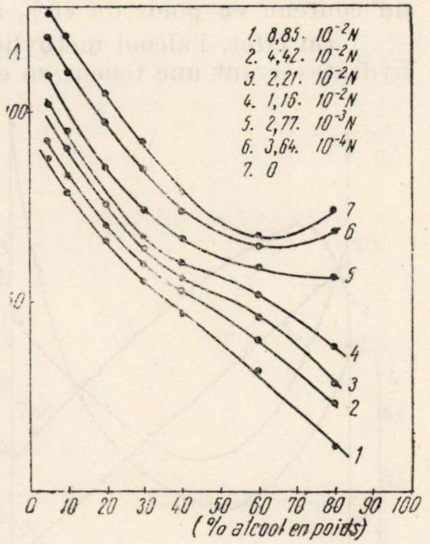


Fig. 3. — L'influence du solvant sur la conductivité équivalente du chlorure de zinc pour des solutions de différentes concentrations.

La dépendance de la conductivité équivalente limite Λ_0 avec la composition du solvant est illustrée dans la figure 4, où sont représentées les conductivités équivalentes limites, extrapolées pour chaque mélange d'alcool-eau, les constantes diélectriques D et les valeurs réciproques des

---

[10] B. E. Conway, R. E. Verral et J. E. Desnoyers, *Z. phys. Chem.*, **230**, 157 (1965).

[11] K. A. Kraus et R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 21 (1933).

Tableau 2

Variation de la conductivité équivalente avec la constante diélectrique et la viscosité du solvant

x % CH_3OH	Λ_0	η	D	$\Lambda_0\eta$	$\Lambda_0\eta/D$
0	130	0,0089	78,30	1,157	0,0168
10	105	0,0132	74,00	1,386	0,0186
20	84	0,0158	69,00	1,327	0,0192
30	73	0,0176	65,00	1,284	0,0197
40	66	0,0184	60,00	1,214	0,0202
50	67	0,0176	55,50	1,177	0,0212
60	72	0,0160	51,00	1,052	0,0206
70	80	0,0139	46,00	1,112	0,0241
80	87	0,0114	41,50	0,992	0,0238
90	98	0,0086	37,50	0,843	0,0222
99,99	110	0,0057	32,66	0,627	0,0190

viscosités Φ, correspondant aux solvants purs, de même que le produit $\Lambda_0\,\eta$. Comme on peut voir, la constante diélectrique décroît avec l'augmentation de la teneur en alcool, tandis que la fluidité présente un minimum pour un contenu en poids de 40% alcool.

En effet, l'alcool méthylique forme dans une solution aqueuse des hydrates ayant une teneur en eau qui peut arriver à être considérable. [12] Le maximum de viscosité qui correspond à la teneur de 40% alcool dans l'eau est une indication dans ce sens. L'hydratation de l'alcool est un phénomène régi par la loi de l'action de masse déterminant les conditions d'équilibre entre les hydrates formés et leurs produits de décomposition. La figure 4 montre que jusqu'à la teneur en poids de 40% alcool, il y a un parallélisme entre la variation de la conductivité et celle de la fluidité du solvant, et où l'on a une vérification approximative de la loi de Walden, d'après lequel, la constante diélectrique commence à exercer une influence plus accentuée. Pour tenir compte de cette influence, nous avons calculé le rapport $\Lambda_0\,\eta/D$ qui a une valeur presque constante (tabl. 2).

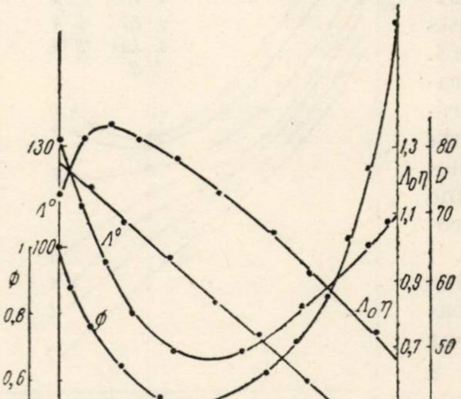


Fig. 4. — Dépendance de la conductivité équivalente limite de la fluidité de la constante diélectrique avec la composition du solvant.

Ajoutons enfin, qu'il n'est pas possible d'interpréter les données expérimentales à l'aide de l'équation d'Onsager, car on ne connaît ni les nombres de transport, ni les conductivités équivalentes des ions dans les solvants mixtes, alcool-eau.

---

[12] A. E. Dunstandt, *Z. phys. Chem.*, **40**, 590 (1904).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 909–918 (1966)

CHRONOPOTENTIOMETRIE MIT VIBRIERENDER ELEKTRODE. I

DIE BESTIMMUNG DER OPTIMALEN VIBRIERUNGSPARAMETER

I. RĂDOI

aus dem Laboratorium für Elektrochemie, Polytechnisches Institut Timişoara

Eingegangen am 7. Februar 1966

Die relative Bewegung Elektrolyt-Elektrode ist eine der wirksamsten Methoden zur Intensivierung der Substanz-Übertragung auf die Elektrode. Unter den Methoden, die dies verwirklichen, hat sich das Vibrieren der Arbeitselektrode durchgesetzt. Um die Amplitude und Frequenz, mit der die Elektrode vibriert werden muß, damit die Diffusionsüberspannung vollkommen beseitigt werde, zu bestimmen, wird die Chronopotentiometrie verwendet. Anhand hydrodynamischer Erwägungen kann dann auch die Gleichung, die das nötige Produkt Amplitude × Frequenz, damit an der Elektrode eine einzige Reaktion stattfindet, bestimmt werden.

Die Intensivierung der Elektrodenprozesse ist direkt durch das Anwachsen des Grenzstromes bedingt. Aus der Gleichung, die den Grenzstromwert wiedergibt:

$$I_d = \frac{zF \cdot D}{n_t \delta}$$

ist ersichtlich, daß sich zwecks Vergrößerung von I_d am wirksamsten auf die Diffusionsschichtdicke einwirken läßt. Aus diesem Grunde wurden eine Reihe von Methoden vorgeschlagen und angewandt, die diese Feststellung verwirklichen. Ihre Wirksamkeit ist verschieden, in Abhängigkeit von der Tatsache ob sie die Diffusionsschicht zu ,,stören'' vermögen oder nicht. Das Rühren mit einem separaten Rührer, das Drehen der anderen Elektrode, als die an welcher die Reaktion stattfindet, das Drehen der Elektrode, an der die Reaktion stattfindet oder ihr Vibrieren sind einige Stufen, durch die man immer näher zur Reaktionsoberfläche gelangt. Die Ergebnisse bezüglich der I_d -Größe vergleichend, gelangt man zur Feststellung, daß das wirksamste Mittel zur Eindringung in die Diffusionsschicht und ihrer ,,Störung'' das Vibrieren der Elektrode ist.

1948 wurde von Harris und Lindsey [1] die vibrierende Mikroelektrode in der Polarographie eingeführt, um den Vorzügen der Platinmikroelektrode, die das polarographische Verfolgen von Reaktionen bei positiven Potentialen zuläßt, auch noch den Vorzug reproduzierbare Ströme zu liefern hinzuzufügen.

1954 führt Gh. Facsko [2] zum ersten Mal das Vibrieren in der Elektrogravimetrie ein. Die nachfolgenden Arbeiten erlaubten das Ausdehnen der Vibrierung in der Elektrogravimetrie und innern Elektrolyse. [3-8]

Die Möglichkeit industrielle elektrochemische Prozesse durch das Vibrieren der Elektrode zu intensivieren wurde in der Arbeit, die sich auf die elektrolytische Raffination des Kupfers bezieht, behandelt. [9, 10]

In all diesen Arbeiten wurde gewöhnlich eine Frequenz von 50 Hz, wegen der Leichtigkeit einen mit Wechselstrom vom Netz gespeisten elektrogravimetrischen Vibrator zu bauen, verwendet.

Probleme bezüglich der Vibrierungsfrequenz und -amplitude wurden noch aufgeworfen, ohne aber eine allgemeine Lösung zu erhalten. [11,12]

In vorliegender Arbeit wird ein solcher Versuch angestellt, um die Frage, mit welcher Frequenz und Amplitude unter gewissen Bedingungen eine Elektrode vibriert werden muß, um die Diffusionsüberspannung zum Teil oder gänzlich auszuschalten, zu beantworten.

PROBLEMSTELLUNG

Die verzeichneten Fortschritte letzter Zeit bezüglich der Elektrodenprozesse ermöglichten eine unmittelbare Annäherung an die Reaktionsoberfläche. Zweifelsohne zählt die Chronopotentiometrie zu den wichtigsten Studiumsmethoden der Kinetik der Elektrodenprozesse. Anhand der ersten von Sand und Karaoglanoff abgeleiteten und von unzähligen Verfassern [13-15] wiederaufgenommenen Gleichungen, wurden wertvolle Methoden zwecks Erläuterung der Elektrodenprozesse ausgearbeitet. [16-19] Die Arbeiten aus dem letzten Jahrzehnt, welche die verschiedenen Studiumsmöglichkeiten mittels der Chronopotentiometrie hervorheben oder die

---

[1] E. D. Harris und J. Lindsey, *Nature*, **162**, 413 (1948).

[2] Gh. Facsko, *Studii şi Cercetări Sti., Chim. Baza Cercetări Sti., Timişoara*, **2**, 143 (1955).

[3] Gh. Facsko und I. Rădoi, *Ibid.*, **4**, 107 (1957).

[4] Gh. Facsko, *Ibid.*, **4**, 91 (1957).

[5] Gh. Facsko und I. Rădoi, *Bul. Inst. Politeh. Timişoara*, **5**, 391 (1960).

[6] Gh. Facsko, I. Rădoi und Fr. Golumbioschi, *Ibid.*, **7**, 45 (1962).

[7] Gh. Facsko und I. Rădoi, *Studii şi Cercetări Sti., Chim. Baza Cercetări Sti., Timişoara*, **8**, 265 (1961).

[8] Gh. Facsko und I. Rădoi, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **27**, 31 (1961).

[9] I. Rădoi und Gh. Facsko, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **1963**, 443.

[10] I. Rădoi, J. Julean und Gh. Facsko, *Ibid.*, **1963**, 451.

[11] Gh. Facsko, Dissertation Univ. Bucureşti, 1963.

[12] I. Rădoi, Dissertation Inst. Politeh., Timişoara, 1962.

[13] R. P. Buck und L. R. Griffith, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 1005 (1962).

[14] C. D. Russel und J. M. Peterson, *J. Elektroanalyt. Chem.*, **5**, 467 (1963).

[15] M. D. Morris und J. J. Lingane, *Ibid.*, **6** 300 (1963).

[16] T. Berzins und P. Delahay, *Z. Electrochem.*, **59**, 792 (1955).

[17] L. F. Gierst, *Ibid.*, **59**, 784 (1955).

[18] H. Gerischer, *Ibid.*, **59**, 604 (1955).

[19] D. H. Evans, *J. Electroanalyt. Chem.*, **9**, 267 (1965).

Methode anwenden, sind über hundert an der Zahl. (Eine Zusammenstellung der Arbeiten bis 1955 mit 172 Zitaten — siehe Literaturverzeichnis 20, 24).

Wird gemäß der galvanostatischen Methode einem Elektrodenpaar ein konstanter Strom angelegt, und der Potentialzeitverlauf verfolgt, ergibt sich eine Kurve wie in Abb. 1.

Beim Schließen des Stromkreises wächst das Potential steil an und nach der Aufladung der Doppelschicht beginnt die Elektrodenreaktion, die unter konstantem Potential abläuft. Ist die ganze, in einem Umkreis *d* von der Elektrode befindliche Substanz aufgebraucht worden, wächst das Potential wieder steil an und es verläuft eine andere Reaktion.

Die Zeitspanne, zwischen dem Schließen des Stromkreises und dem plötzlichen Anstieg des Potentials d.h. dem Zeitpunkt zu dem die Konzentration der elektroaktiven Substanz in nächster Elektrodennähe auf null sinkt, wird Transitionszeit benannt und mit τ bezeichnet.

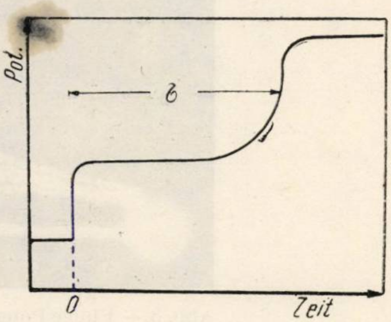


Abb. 1. — Allgemeiner Anblick einer Potential-Zeit-Kurve nach galvanostatischer Methode.

Wenn wir durch irgendein Verfahren bewirken, daß in dieser Zeit in die Elektrodennähe eine überschüssige Menge an Substanz gegenüber der dort befindlichen kommt, dann muß τ selbstverständlich ansteigen. Dies ist aber einer ständigen Bewegung der Elektrode zu unverarmten Zonen in dem Maße, in dem die in seiner Umgebung befindliche Schicht verarmt, gleichwertig. Ist die Gleichung, welche die relative Bewegung der Elektrode, oder jene welche den Zustrom der Substanz im Falle der unbeweglichen Elektrode bestimmt, bekannt, so kann der Einfluß auf die Transitionszeit leicht bestimmt werden.

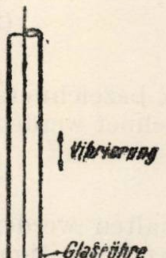


Abb. 2.— Arbeitselektrode.

Damit die Bewegung der Elektrode τ beeinflussen kann, muß das frische Lösungsvolumen, das wir der Elektrode in der Zeiteinheit zukommen lassen, unbedingt größer als das Volumen, in welchem sich die Konzentrationsherabsetzung bei der stationären Elektrode in der Zeiteinheit bemerkbar macht, sein.

Also, bewegt sich die Elektrode in der Lösung mit einer größeren Geschwindigkeit als die Anwachsungsgeschwindigkeit von *d* vorwärts, so wird die Möglichkeit des Auftretens der Diffusionsüberspannung beseitigt und es stellt sich ein der Durchtrittsüberspannung entsprechendes Potential ein.

Experimentell wurde mit einer verkupferten Platinelektrode, deren Form in Abb. 2, $l = 1{,}05$ cm, $\varnothing = 0{,}0371$ cm, wiedergegeben ist, gearbeitet. Die Elektrode wurde senkrecht zur Längsachse vibriert.

Einige für eine 0,05 n $CuSO_4$ in 1 n H_2SO_4-Lösung bei verschiedenen Amplituden erhaltenen Kurven sind in Abbildung 3 wiedergegeben. Für die Kurve mit der kürzesten Transitionszeit war die Elektrode stationär ($\tau = 0{,}40$ Sek.). Die Kurve mit $\tau = 0{,}44$ Sek. wurde mit $a = 0{,}07$ mm, die nächste mit $\tau = 0{,}84$ Sek. wurde mit $a = 0{,}15$ mm erhalten. Wie zu ersehen ist, erhält man mit einer Amplitude von 0,45 mm eine der Nullinie parallele Gerade. Die Frequenz betrug 50 Hz, die Stromstärke 3 mA.

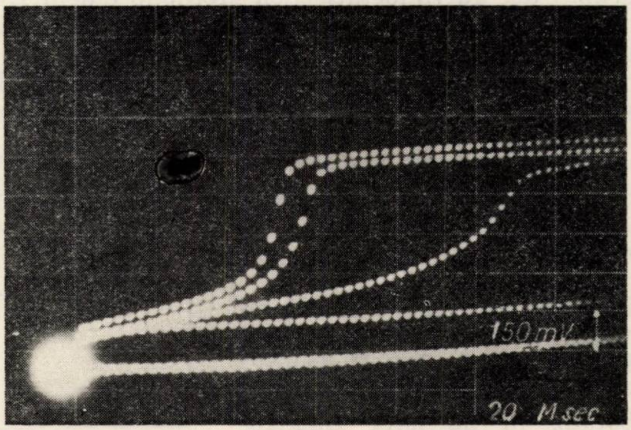


Abb. 3.— Einige Potential-Zeit-Kurven, in stationärem Zustand und bei verschiedenen Vibrierungsamplituden.

Ist die Elektrode stationär, so scheidet sich bei einer Stromstärke I in der Zeitspanne τ_s die Substanzmenge:

$$q_s = \frac{AI\tau_s}{zF} \tag{1}$$

ab.

Wird die Konzentration der elektroaktiven Substanz in Äquivalentgramm/l ausgedrückt und mit C bezeichnet, so befindet sich diese Substanzmenge in folgendem Volumen:

$$V_s = \frac{AI\tau_s}{CzF} \tag{2}$$

Dieses Volumen ist um die Elektrode in einer mit d bezeichneten Dicke verteilt. Hieraus kann das Volumen V_s wie folgt berechnet werden:

$$V_s = \pi\,(r + d)^2 \cdot l - \pi r^2 l \tag{3}$$

Aus Gleichung (2) und (3) kann der Wert von d erhalten werden. Arbeitet man aber mit hohen Stromdichten d.h. mit kleinen Transitionszeiten, so kann, da d klein ist, die Tatsache, daß die Elektrode zylinderförmig ist, vernachlässigt werden. (Siehe durch Analogie [21]). In diesem Falle kann die Dicke der Schicht, aus der die elektroaktive Substanz in der Zeit τ_s aufgebraucht worden ist, mit dem Wert V_s/Elektrodenoberfläche gleichgesetzt werden.

---

[20] L. Gierts, „Comptes Rendus de la septième Réunion de C.I.T.C.E. Lindau 1955", Butterworths Scientific Publications, London, 1957, S. 49.

[21] J. J. Lingane, *J. Electroanalyt. Chem.*, **2**, 46, 379 (1961).

Wird die Elektrode mit einer Frequenz und Amplitude a, so vibriert, daß sich die Dicke d nicht verändert, so ist das gewonnene Volumen: $4\,d\,a\,l$ (Abb. 4).

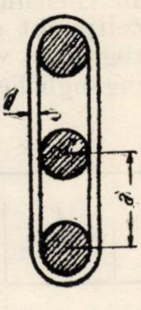


Abb. 4. — Schematische Darstellung der durch [illegible] Elektrolyse verarmten Schicht, bei turbulenzloser Bewegung der Elektrode.

Das Volumen in welchem die Konzentration der elektroaktiven Substanz in der Zeitspanne τ_v gleich Null wird ist also:

$$V_v = V_s + 4\,d\,a\,l = \frac{AI\tau_s}{CzF} + 4\,d\,a\,l \tag{4}$$

Aber ebenso muß auch

$$V_v = \frac{AI\tau_v}{CzF} \tag{5}$$

gelten.

Wenn der Wert von d, der

$$d = \frac{V_s}{S} = \frac{AI\tau_s}{CzF} \cdot \frac{1}{2\pi\, rl} \tag{6}$$

beträgt in Gleichung (4) eingesetzt wird und Gleichung (4) und (5) gleichgesetzt werden, so erhält man:

$$\tau_v = \tau_s \left(1 + \frac{2a}{\pi r}\right) \tag{7}$$

Gleichung (7) ermöglicht die Berechnung von τ_v, wenn τ_s, der Elektrodenradius und die Vibrierungsamplitude bekannt sind.

Experimentell wurde mit 0,05 n, 0,1 n und 0,15 n-$CuSO_4$ in 1 n-H_2SO_4-Lösungen gearbeitet, da sie einen Fall kinetisch unkomplizierter Elektrodenreaktion bieten und das System einen praktischen Wert aufweist.[22] Das Lösungsvolumen wurde so gewählt, daß sich die Konzentration der elektroaktiven Substanz während der Versuchsdauer nicht wesentlich änderte. Die Arbeitstemperatur betrug 22°; das Entfernen des Sauerstoffes aus der Lösung geschah durch Einblasen von Argon. Das Aufzeichnen der Kurven erfolgte photographisch von einem Oszillographen mit anhaltender Spur.

Die berechneten und experimentell bestimmten Werte der vibrierenden Transitionszeit sind in Tabelle 1 ersichtlich.

Die angegebenen Ergebnisse bezeugen die Anwendbarkeit der abgeleiteten Gleichung mit Annäherungen, die kleiner als die Arbeitsfehler sind.

---

[22] E. Mattsson und J. O'M. Bockris, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1586 (1959).

Man bemerkt, daß besonders für Amplituden von 0,15 mm, der abgelesene Wert von τ_v kleiner als der berechnete ist. Dies ist durchaus erklärlich, da die Gleichung abgesehen von den Störungen, die die Reaktionsschicht zum Zeitpunkt der Änderung der Bewegungsrichtung der Elektrode erleidet, abgeleitet wurde. Diese Turbulenz vergrößert aber das der Reaktion zugängliche Elektrolytvolumen und verlängert so die Transitionszeit.

Tabelle 1

Nr.	I mA	Frequenz Hz	Amplitude a mm	abgelesen Sek. τ	berechnet Sek. τ	Cu^{2+}-Konz. n	Elektroden $-\varnothing$ mm	Elektroden $-l$ mm
1	8	0	0	0,34		0,1	0,371	10,5
2	8	50	0,07	0,38	0,42	0,1	0,371	10,5
3	8	50	0,15	0,54	0,51	0,1	0,371	10,5
4	6	0	0	0,36		0,1	0,371	10,5
5	6	50	0,07	0,44	0,44	0,1	0,371	10,5
6	6	50	0,15	0,76	0,54	0,1	0,371	10,5
7	5	0	0	1,1		0,1	0,371	10,5
8	5	50	0,07	1,3	1,36	0,1	0,371	10,5
9	5	50	0,15	1,8	1,67	0,1	0,371	10,5
10	10	0	0	0,47		0,15	0,371	10,5
11	10	50	0,07	0,55	0,58	0,15	0,371	10,5
12	10	50	0,15	0,95	0,71	0,15	0,371	10,5
13	12	0	0	0,38		0,15	0,371	10,5
14	12	50	0,07	0,44	0,47	0,15	0,371	10,5
15	12	50	0,15	0,72	0,58	0,15	0,371	10,5
16	7	0	0	0,54		0,15	0,371	10,5
17	7	50	0,07	0,66	0,67	0,15	0,371	10,5
18	7	50	0,15	0,94	0,82	0,15	0,371	10,5
19	10	0	0	0,19		0,1	0,371	10,5
20	10	50	0,07	0,22	0,23	0,1	0,371	10,5
21	12,70	0	0	0,66		0,1	0,565	10,5
22	12,70	60	0,15	0,90	0,88	0,1	0,565	10,5
23	14,30	0	0	0,52		0,1	0,56	10,5
24	14,30	60	0,07	0,58	0,60	0,1	0,56	10,5
25	14,30	60	0,15	0,78	0,70	0,1	0,56	10,5
26	32,8	0	0	1,55		0,1	1,01	11,0
27	32,8	50	0,07	1,70	1,68	0,1	1,01	11,0
28	32,8	50	0,15	1,93	1,84	0,1	1,01	11,0
29	19,1	0	0	0,65		0,1	1,01	11,0
30	19,1	50	0,07	0,71	0,707	0,1	1,01	11,0
31	19,1	50	0,15	0,99	0,77	0,1	1,01	11,0

Der Versuch die Gleichung im Falle noch größerer Amplituden anzuwenden war erfolglos, besonders im Falle der kleinen Elektrodendurchmesser. Die experimentell ermittelte Transitionszeit ist viel größer als die berechnete. Bei einer gewissen Frequenz und Amplitude wird sie unendlich, d.h. wir gelangen in die Lage, als ob wir der Elektrode ein unendliches Reaktionsvolumen anbieten. In diesem Falle findet an der Elektrode eine einzige Reaktion statt, wobei das Potential gleich der Durchtrittsüberspannung für die betreffende Reaktion ist (Abb. 3). Eigentlich stellt dies das verfolgte Ziel dar : die Bestimmung von Frequenz und Amplitude, mit welcher eine Elektrode vibriert werden muß, damit an ihr eine einzige Reaktion bei möglichst hohen Stromdichten stattfinden soll.

DIE VIBRIERUNGSFREQUENZ UND -AMPLITUDE

Anhand hydrodynamischer Faktoren, die zeigen, daß für den Fall der Fortbewegung eines Zylinders in einer Flüssigkeit Turbulenzvorgänge bei Re = 32 auftauchen, um Re = 50 stabil werden, und um Re = 60 Turbulenz von Typ Kárman [23] auftritt, kann die Vibrierungsfrequenz und -amplitude bestimmt werden die zu Turbulenz führt, bzw. der Elektrode ein unendliches Lösungsvolumen bietet.

Experimentell wurde nachgeprüft ob in allen Fällen in denen man $\tau_v = \infty$ erhält, Re größer als 50 ist. Einige experimentelle Daten sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

Nr.	Frequenz Hz	Elektrodendurchmesser mm	Zähflüssigkeit der Lösung m² Sek⁻¹ ν	Cu^{2+} Konz. n	Vibrierungsamplitude bei der $\tau_v = \infty$ mm	Re für den $\tau_v = \infty$	Amplitude für die τ_v noch nicht ∞ war. mm	Re für den τ_v noch nicht ∞ war.
1	60	0,56	$1.10 \cdot 10^{-6}$	10^{-1}	0,45	55	0,30	36
2	60	0,56	$1.10 \cdot 10^{-6}$	10^{-1}	0,45	55	0,30	36
3	40	1,00	$1,10 \cdot 10^{-6}$	10^{-1}	0,45	65	0,30	43
4	30	1,00	$1,1 \cdot 10^{-6}$	10^{-1}	0,75	81	0,45	49
5	50	1,00	$1,1 \cdot 10^{-6}$	10^{-1}	0,30	54	0,15	27
6	20	1,00	$1,1 \cdot 10^{-6}$	10^{-1}	0,75	57	0,45	33
7	60	0,56	$1,1 \cdot 10^{-6}$	10^{-1}	0,45	54	0,30	36

Wie ersichtlich, ist in allen Fällen, in denen τ_v gleich ∞ ist, Re größer als 50. Für die Fälle, in denen τ_v noch nicht ∞ ist, d.h. für die Fälle der nicht perfekt horizontalen Kurven, sind die berechneten Re-Werte kleiner als 50. Folglich können wir 50 als den unteren Re-Grenzwert, für den man $\tau_v = \infty$ erhält, annehmen. In diesem Fall kann die Gleichung, die den Re-Wert für den Fall der Bewegung eines Zylinders in einer Flüssigkeit unter der Bedingung, daß die haftende Schicht zerrissen wird und sich Turbulenz bildet, wiedergibt, wie folgt ausgedrückt werden :

$$50 = \frac{4\,af \cdot 2r}{\nu} \tag{8}$$

woraus :

$$af = 6{,}25\,\frac{\nu}{r} \tag{9}$$

Beim Ableiten der Gleichung (8) verwendeten wir die mittlere Geschwindigkeit der Elektrode, unter der Bedingung, daß die stationäre Transitionszeit viel größer als die Hälfte der Periode (T/2) sei.

Die Gleichung (9) ermöglicht die Berechnung des nötigen Frequenz-Amplitude-Produktes um $\tau_v = \infty$ zu erhalten.

---

[23] Bruno Eck, „Technische Strömungslehre", 5. Aufl., Springer Verlag Berlin, 1957, S. 238–242.

Aus Gleichung (9) ist die minimale Amplitude, mit der eine Elektrode mit einem Radius r, bei gewisser Frequenz, z.B. 50 Hz, vibriert werden muß, um nur Durchtrittsüberspannung zu haben, leicht zu berechnen:

$$a = 0{,}125 \frac{\nu}{r} \tag{10}$$

Die Gleichung (8) war experimentell für kleine Elektrodendurchmesser schwer zu überprüfen. Für einen Elektrodendurchmesser von $1{,}75.10^{-4}$ m und einer Amplitude von 0,3 mm

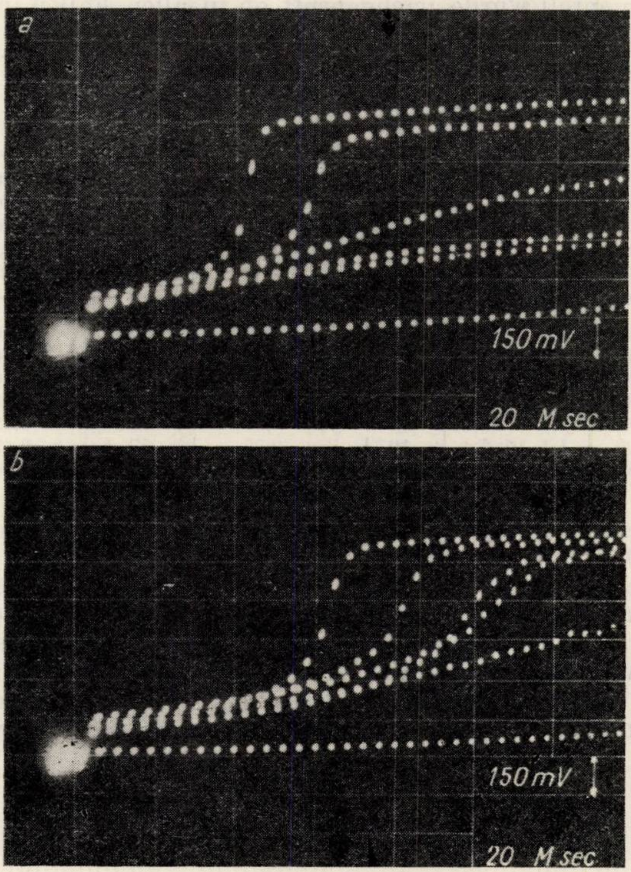


Abb. 5. — Minimal benötigte Frequenz und Amplitude um $\tau_v = \infty$ zu erhalten

a. Frequenz 50 Hz; *b*. Frequenz 20 Hz.

erhält man Re-Werte von über 50, erst bei Frequenz von über 100 Hz. Bei Frequenzen von über 70—80 Hz verfolgt aber die Elektrode nicht mehr die auferlegte Frequenz. Aus diesem Grund wählte ich zwecks Prüfung einen Elektrodendurchmesser, für den der Grenzwert von f aus Gleichung (8) für Amplituden von ungefähr 0,4 mm, beiläufig 50 betragen soll.

Für die Elektrode mit einem Durchmesser von $5{,}6.10^{-4}$ m erhält man als minimale Frequenz $f = 55$ Hz.

In Abbildung 5 sind 2 Oszillogramme, die dies veranschaulichen wiedergegeben.

Das Oszillogramm a bezieht sich auf eine Elektrode mit $\varnothing = 0{,}056$ cm, $S = 0{,}1934$ cm^2, bei 50 Hz. Die Kurven wurden für stationären Zustand, für $a = 0{,}30$, $0{,}45$, $0{,}60$ und $0{,}75$ mm aufgezeichnet. Wie ersichtlich, erhält man bei der Amplitude von 0,45 mm noch keine Parallele mit der Nullinie, wobei bei 0,60 und 0,75 mm die Linien parallel zur Nullinie sind. Die Stromstärke betrug 18,24 mA und die Kupferkonzentration 0,1 n in 1 n H_2SO_4.

Das Oszillogramm b wurde bei 20 Hz und Amplituden von 0, 0,60, 0,75, 0,84 und 1 mm erhalten; die übrigen Bedingungen blieben die gleichen wie im Falle a.

Wie ersichtlich erhält man bei 50 Hz $\tau_v = \infty$ nur bei größeren Amplituden als 0,45 mm (bei 0,45 mm Amplitude Re $= 45$, bei $a = 0{,}60$ Re $= 61$). Bei einer Frequenz von 20 Hz wird $\tau_v = \infty$ auch bei Amplituden von 1 mm nicht erreicht. (Re $= 40$) wobei auch eine augenscheinliche Neigung der Kurve festzustellen ist.

Zur Vereinfachung kann ein Diagramm für den Elektrodendurchmesser aufgezeichnet werden, aus dem die nötige Frequenz und Amplitude mit der die Elektrode vibriert werden muß, um $\tau_v = \infty$ zu erhalten, leicht abzulesen ist.

In Abbildung 6 sind solche Diagramme wiedergegeben. Da mit verdünnten Lösungen gearbeitet wurde, war die Zähflüssigkeit der Lösung der Zähflüssigkeit des Wassers nahe.

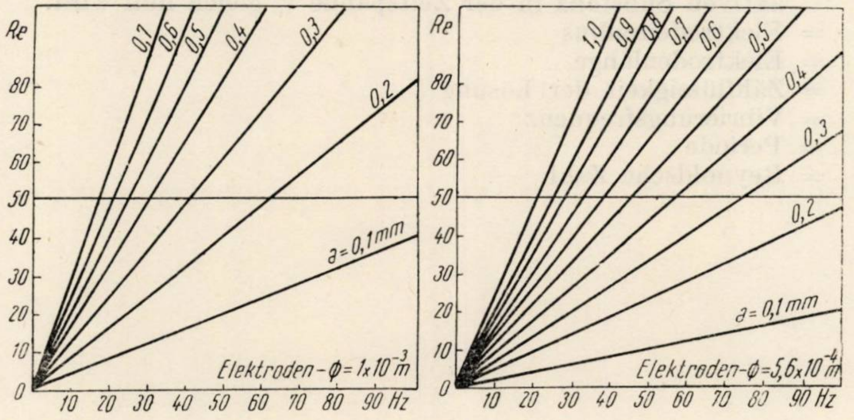


Abb. 6. — Diagramm zur Bestimmug der nötigen Vibrierungsfrequenz und -amplitude zwecks Beseitigung der Diffusionsüberspannung, bei zwei verschiedenen Elektrodendurchmessern (Lösungen, deren Zähflüssigkeit der des Wassers nahe ist).

Zum Abschluß, zeigen die erhaltenen Ergebnisse, daß man durch das Vibrieren einer zylindrischen Elektrode mit einer Frequenz und Amplitude, deren Produkt größer als $6{,}25\,\frac{\nu}{r}$ ist, in die Lage gelangt, daß an der Elektrode nur die in der Potentialordnung erstgelegene mögliche Reaktion stattfindet. Allerdings darf sich die Konzentration der elektroaktiven Substanz in der Lösung nicht wesentlich ändern und die Reaktion kinetisch nicht kompliziert sein.

---

[24] P. DELAHAY, „Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Bd. I, Interscience Publishers, New York—London, 1961, S. 233—318.

Auf diese Art kann eine Intensivierung des Elektrodenprozesses vorgesehen werden und die Möglichkeit des Verlaufs eines unerwünschten Prozesses an der Elektrode beseitigt werden.

VERWENDETE BEZEICHNUNGEN

I_d = Grenzstromdichte
z = Anzahl der im Elektrodenprozess ausgetauschten Elektronen
D = Diffusionskoeffizient der elektroaktiven Substanz
n_i = Überführungszahl des reagierenden Iones
δ = Diffusionsschichtdicke
c = Konzentration der elektroaktiven Substanz
τ_s = Transitionszeit an der stationären Elektrode
τ_v = Transitionszeit an der vibrierenden Elektrode
A = Atom- oder Molekulargewicht der elektroaktiven Substanz
I = Elektrolysenstromstärke
V_s = Lösungsvolumen, in welchem die Konzentration der elektroaktiven Substanz in der Zeitspanne τ_s gleich null wird.
V_v = Lösungsvolumen, in welchem die Konzentration der elektroaktiven Substanz in der Zeitspanne τ_v gleich null wird.
r = Elektrodenradius
l = Elektrodenlänge
ν = Zähflüssigkeit der Lösung
f = Vibrierungsfrequenz
T = Periode
Re = Reynoldsche Zahl

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 919–925 (1966)

CHRONOPOTENTIOMETRIE MIT VIBRIERENDER ELEKTRODE. II

DIE BESTIMMUNG DER DURCHTRITTSÜBERSPANNUNG

I. RĂDOI

aus dem Laboratorium für Elektrochemie, Polytechnisches Institut Timişoara

Eingegangen am 12. März 1966

Wenn bei einer kinetisch unkomplizierten Elektrodenreaktion die der Substanzübertragung entsprechende Überspannung ausgeschaltet wird, so kann aus den ε-*t*-Kurven die Durchtrittsüberspannung leicht ermittelt werden. Vibriert man eine zylindrische Elektrode so, daß die Reynoldsche Zahl größer als 50 ist, wird die Überspannung der Substanzübertragung vollkommen ausgeschaltet. Die aus den ε-*t*-Kurven einer vibrierenden Elektrode bestimmten Durchtrittsüberspannungswerte, graphisch aufgezeichnet, ergeben genau eine Tafelsche Kurve.

Die Überspannung, $\eta = \varepsilon - \varepsilon_e$, ist aus drei Hauptgliedern zusammengesetzt:

- Durchtrittsüberspannung (Überspannung der Ladungsübertragung)
- Überspannung der Substanzübertragung
- Reaktionsüberspannung.

Die Benennung „Überspannung der Substanzübertragung" (nach Delahay [1]) ist der von Vetter [2,3] angewandten Benennung „Diffusionsüberspannung" vorzuziehen, da letztere nicht in Betracht zieht, daß auch die Konvektion und die Wanderung an der Substanzübertragung beteiligt sind.

Die Reaktionsüberspannung bezieht sich auf den Anteil, der den homogenen und heterogenen, mit dem Ladungsumsatz verbundenen, Reaktionen zukommt. Die Durchtrittsüberspannung bezieht sich auf die eigentliche Ladungsumsatz-Reaktion im Elektrodenprozeß.

---

[1] P. Delahay, "Advances in Elektrochemistry and Electrochemical Engineering", Bd. I, Interscience Publishers New York–London, 1961, S. 237.

[2] K. J. Vetter, *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, **194**, 284 (1950).

[3] K. J. Vetter, „Elektrochemische Kinetik", Springer-Verlag, Berlin–Göttingen–Heidelberg, 1961.

Die Bestimmung des Anteils jedes dieser Glieder an dem Gesamtwert der Überspannung stellt nicht nur ein Grundproblem der Elektrochemie sondern auch die Grundlage vieler Methoden zur Bestimmung einiger Parameter der Elektrodenreaktionen dar. (Siehe Literaturverzeichnis,[1] Kap. 5).

PROBLEMSTELLUNG

Die Bestimmung der Durchtrittsüberspannung erfolgt neben anderen Methoden leicht aus den ε-t-Kurven nach der galvanostatischen Methode. Nach dieser Methode erhält man die bekannte Kurve $\varepsilon - t$ aus welcher durch Extrapolierung für $t = 0$, die Durchtrittsüberspannung bestimmt wird. Setzen wir voraus, daß es sich um eine kinetisch unkomplizierte Reaktion handelt. Für die Bestimmung der Durchtrittsüberspannung in diesem Falle genügt es die Überspannung der Substanzübertragung auszuschalten, d.h. mit so kurzen Zeitspannen zu arbeiten, damit der Beitrag der Substanzübertragung vernachlässigbar sei. Solche Erwägungen sind die Grundlage vieler Arbeiten, die sich mit der Bestimmung der Durchtrittsüberspannung befassen. Die Verhältnisse komplizieren sich aber in großem Maße, wegen der Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht, sowie wegen der Substanzübertragung.

Eine ε-t-Kurve für den Fall, daß nur die Aufladung der Doppelschicht in Betracht kommt, hat die Form der Kurve 1 aus Abbildung 1.

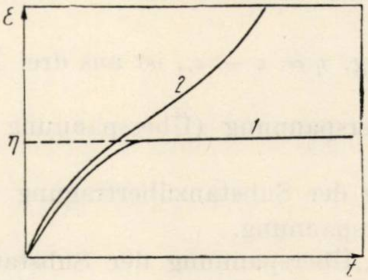


Abb. 1. — Potential-Zeit-Kurven. *1*, Ohne Einfluß der Substanzübertragung *2*, Mit Einfluß der Substanzübertragung.

Durch Extrapolierung einer solchen Kurve für $t = 0$ ist der Wert der Durchtrittsüberspannung leicht abzulesen. Die Wirkung der Substanzübertragung ändert die Form der Kurve ε-t so daß sie allgemein wie Kurve 2 in Abbildung 1 erscheint.

Damit das Extrapolieren der Kurve 2 aus Abbildung 1 gelingt, könnte man die Aufzeichnungsgeschwindigkeit vergrößern, um beim Wert der Durchtrittsüberspannung einen mit der Zeitachse möglichst parallelen Teil der Kurve zu erhalten. Die Erhöhung der Aufzeichnungsgeschwindigkeit führt aber auch zur Ausdehnung des der Aufladung der elektrischen

Doppelschicht entsprechenden Teils. Demzufolge sehen die Kurven bei immer größeren Aufzeichnungsgeschwindigkeiten wie Kurve 2 zu 1 und 3 zu 2 in Abb. 2 aus.

Aus diesen Kurven ist ersichtlich, daß es schwierig ist, die Aufladungszeit der Doppelschicht eindeutig zu bestimmen, da der Übergang zum flachen Kurventeil nur allmählich stattfindet.

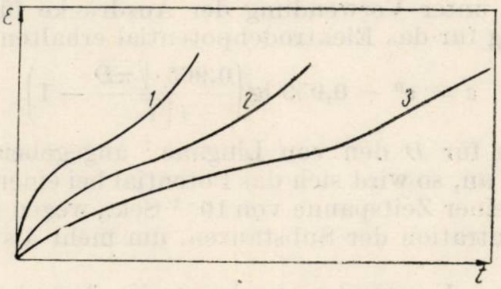


Abb. 2. — Gewöhnliche Potential-Zeit-Kurve mit verschiedenen Aufzeichnungsgeschwindigkeiten. (Höchstgeschwindigkeit bei Kurve 3).

Dementsprechend können wir auch nicht die Zeitspanne festlegen, in welcher — nachdem die Doppelschicht aufgeladen wurde — die Konzentrationsveränderung der elektroaktiven Substanz an der Elektrodenoberfläche vernachlässigbar ist, ausgenommen den Fall, daß man mit sehr kleinen Stromdichten oder sehr großen Konzentrationen arbeitet. Diese Erwägung erlaubt an Hand der Gleichung, die die Konzentrationsveränderung der elektroaktiven Substanz an der Elektrodenoberfläche wiedergibt [4] z.B. die Stromstärke zu berechnen, mit welcher zu arbeiten ist, damit die Konzentration an der Oberfläche in einer gewissen Zeitspanne nicht unter einen gegebenen Wert sinkt. Diese Zeitspanne muß aber wenigstens 25—50% der Aufladungszeit der Doppelschicht betragen, um auf der gleichen Kurve, die auch die Aufladung der Doppelschicht darstellt, leicht erkennbar zu sein. Demzufolge wird die Arbeitszeit eine direkt von der Doppelschichtkapazität abhängige Größe.

Für Doppelschichtkapazitäten der Größenordnung 20 μ F cm^{-2} beträgt die Aufladungszeit unter üblichen Stromdichten ungefähr 2.10^{-2} Sek.[5,6]

Betrachten wir die Reaktion $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ und nehmen an, daß die anfängliche Konzentration des Fe^{3+} in der Lösung 2.10^{-5} Iongr. cm^{-3} ist. Die Konzentrationsänderung des Fe^{3+} und Fe^{2+} an der Elektrodenoberfläche wird in diesem Fall durch folgende Gleichung gegeben[4]:

---

[4] L. E. Gierst, *Z. Elektrochem.*, **59**, 784 (1955).

[5] T. Berzins, und P. Delahay, *Z. Elektrochem.*, **59**, 792 (1955).

[6] J. O'M. Bockris und Hideaki Kita, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 928 (1962).

$$[\mathrm{Fe}^{3+}] = 2.10^{-5} - \frac{2i\sqrt{t}}{F\sqrt{\pi D_3}}$$

$$[\mathrm{Fe}^{2+}] = \frac{2i\sqrt{t}}{F\sqrt{\pi D_2}}$$

Werden für Fe^{2+} und Fe^{3+} die gleichen Diffusionskoeffizienten angenommen, so kann, unter Verwendung der Ausdrücke für Fe^{3+} und Fe^{2+} folgende Gleichung für das Elektrodenpotential erhalten werden:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + 0{,}059 \lg\left(\frac{0{,}965\cdot\sqrt{\pi D}}{i\sqrt{t}} - 1\right)$$

Nimmt man für D den von Lingane[7] angegebenen Wert $4{,}69 \times \times 10^{-6}\ \mathrm{cm}^2\ \mathrm{Sek}^{-1}$ an, so wird sich das Potential bei einer Stromdichte von 10^{-2} A. cm^{-2}, in einer Zeitspanne von 10^{-2} Sek., wegen der Änderung der Oberflächenkonzentration der Substanzen, um mehr als 25 mV verschieben.

Unter solchen Umständen erscheint die Ausschaltung der Überspannung der Substanzübertragung als notwendig, damit die Kurve die Form 1 aus Abbildung 1 aufweist. Dafür wäre ein sehr intensives und konstantes Rühren erforderlich, damit die Elektrode stets mit einer Lösung der anfänglichen Konzentration in Berührung sei. Ein solches Rühren stellt aber vom hydrodynamischen Standpunkt aus eine Reihe von Problemen auf, welche bis z.Z. nur für den Fall der Levici'schen Rotationselektrode (siehe Literaturverzeichnis 1) gelöst wurde. Die Verwendung dieser Elektrode ermöglichte die Entwicklung einer Reihe von Arbeiten, die sich auf die Kinetik der Elektrodenprozesse beziehn.[8-11]

Die in der Elektrochemie kürzlich eingeführte vibrierende Elektrode kann solche Rührungsbedingungen sichern (Siehe die Arbeit 12). In der angeführten Arbeit hat der Autor die Vibrierungsbedingungen, die die ständige Berührung der Elektrode mit frischer Lösung sichern, abgeleitet. Wird die Elektrode so vibriert, daß die Reynoldsche Zahl größer als 50 ist, so wird die an der Elektrode haftende Schicht zerrissen, es tritt Turbulenz auf, wodurch die Elektrode, ständig mit frischer Lösung in Berührung kommt. Die abgeleitete Gleichung: $a\cdot f = 6{,}25\,\frac{\nu}{r}$ ermöglicht die Amplitude oder Frequenz zu bestimmen, mit welcher die Elektrode bei einer gewissen Zähigkeit der Lösung vibriert werden muß, um die Überspannung der Substanzübertragung auszuschalten.

In der vorliegenden Arbeit wurde experimentell geprüft, ob sich das Potential einer vibrierenden Elektrode auf einen Minimalwert einstellt, sobald die Gleichung befriedigt wird, und ob die so bestimmte Durchtrittsüberspannung eine Tafelsche Gleichung befriedigt.

---

[7] J. J. Lingane, *J. Electroanalyt. Chem.*, **2**, 46 (1961).

[8] A. Frumkin, L. Necrasov, B. Levici und Ju. Ivanov, *J. Electroanalyt. Chem.*, **1**, 84 (1959).

[9] Ju. Ivanov und B. Levici, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **126**, 1029 (1959).

[10] A. Frumkin und L. Necrasov, *Ibid.*, **126**, 115 (1959).

[11] W. Vielstich und D. Jahn, *Z. Elektrochem.*, **64**, 43 (1960).

In Abbildung 3 sind die Unterschiede der an einer vibrierenden und an einer stationären zylindrischen Elektrode erhaltenen Kurven für die Reduktion von Cu^{2+} und Fe^{3+} ersichtlich. Abb. 3a bezieht sich auf die Reduktion von Cu^{2+} aus einer 10^{-1}-N-Lösung in H_2SO_4 1N bei 22°. Die vorerst verkupferte zylindrische Elektrode hatte einen Durchmesser von 0,56 mm und eine Länge von 10,5 mm. Abb. 3 b bezieht sich auf die Reduktion $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ in salzsaurem Medium. Die Fe^{3+}-Konzentration betrug 2.10^{-2} N in HCl 1N. Die Arbeitstemperatur war 22°. Die Elektrode war ein Platindraht mit einem Durchmesser von 0,56 mm und einer Länge von 10,5 mm. Das Vibrieren erfolgte unter den in vorgehender Arbeit [12] geschilderten Bedingungen unter Berücksichtigung der angeführten Gleichung.

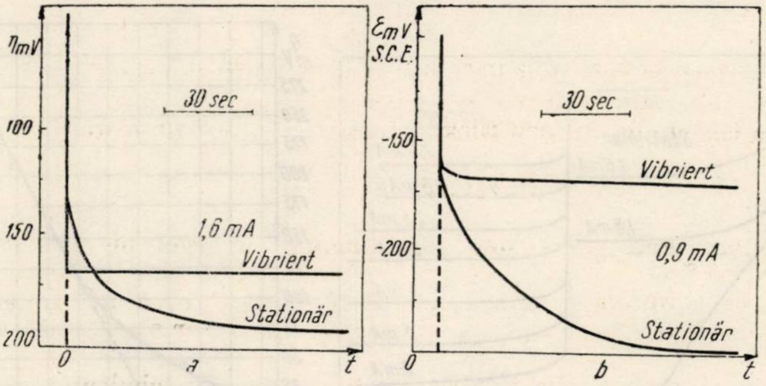


Abb. 3. — Potential-Zeit-Kurven an stationärer und vibrierender Elektrode.

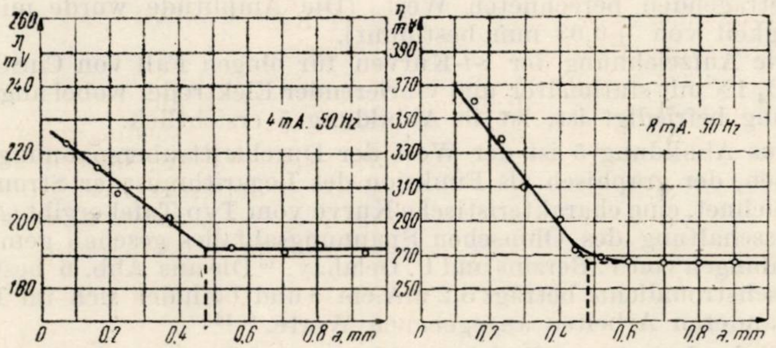


Abb. 4. — Das durch Extrapolierung für $t = 0$ erhaltene Potential, an einer mit verschiedenen Amplituden vibrierenden Elektrode.

Das Potential als Funktion der Vibrierungsamplitude, für den Fall der Kupferelektrode in $CuSO_4$ 0,1N und H_2SO_4 1N bei 22°, wird in Abb. 4 graphisch dargestellt.

---

[12] I. Rădoi, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 909 (1966).

Die aus der Abbildung abgelesene Amplitude, bei welcher der Minimalwert des Potentials erreicht wird, stimmt mit dem aus der oben angeführten Gleichung berechneten Wert gut überein. Bei einer genauen Darstellung ist die Amplitude von 0,48 mm abzulesen, gegenüber dem 0,49 betragenden berechneten Wert. (Die Amplitude wurde mit einer Genauigkeit von ±0,03 mm bestimmt).

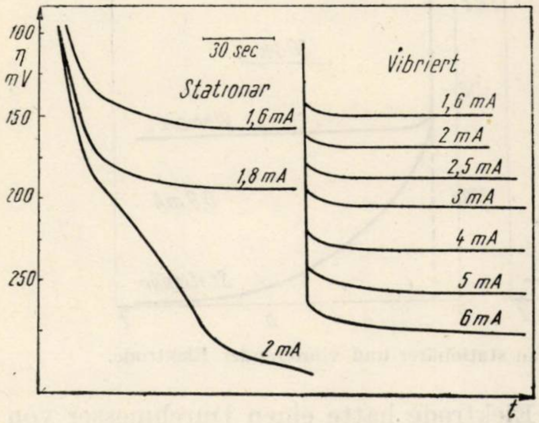


Abb. 5. — Einige für die Reduktion von Cu^{2+} an derselben stationären und vibrierenden Elektrode erhaltenen Vergleichskurven.

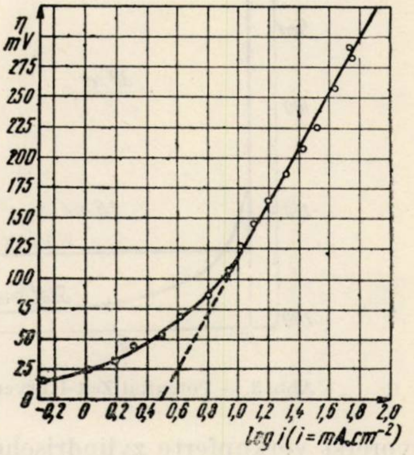


Abb. 6. — Tafelsche Kurve für die Reduktion von Cu^{2+} mit den an einer vibrierenden Elektrode erhaltenen Werten.

Die Aufzeichnung der ε-*t*-Kurven für obigen Fall von $CuSO_4$ 0,1N in H_2SO_4 1N mit stationärer und vibrierender Elektrode, wobei angeführte Gleichung befriedigt ist, ist in Abbildung 5 ersichtlich.

Aus Abbildung 5 ist der Wert der Durchtrittsüberspannung leicht abzulesen, der graphisch als Funktion des Logarithmus der Stromdichte aufgezeichnet, eine charakteristische Kurve vom Typ Tafel ergibt (Abb. 6). Die Ausschaltung des Ohmschen Spannungsabfalles geschah gemäß den Empfehlungen von T. Berzins und P. Delahay.[13] Die aus Abb. 6 bestimmte Austauschstromdichte beträgt 3,2 $mA.cm^{-2}$ und befindet sich im Bereich der in anderen Arbeiten angegebenen Werte.[6, 14]

Wird also eine zylindrische Elektrode dermaßen vibriert, daß die Reynoldsche Zahl 50 überschreitet, so wird ein perfekter Zugang der an der Elektrode reaktionierenden Substanz gesichert. Auf diese Art wird die Überspannung der Substanzübertragung vollkommen ausgeschaltet und das Bestimmen der Durchtrittsüberspannung (Überspannung der Ladungsübertragung) ermöglicht. Mehr noch, da das Potential beim Durchtrittsüberspannungswert mit der Zeit konstant bleibt (faktisch so lange bis sich die Gesamtkonzentration der Lösung nicht verändert), wird die Verwendung eines gewöhnlichen Potentiometers ohne schnelle Aufzeichung für die Bestimmung der Durchtrittsüberspannung ermöglicht.

---

[13] T. Berzins und P. Delahay, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 6449 (1955).

[14] By E. Mattsson and J. O'M. Bockris, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1586 (1959).

Apparatur. Die verwendete Apparatur war die für galvanostatische Versuche übliche. Als Bezugselektrode wurde im Falle der Reduktion des dreiwertigen Eisens eine gesättigte Kalomelektrode verwendet.

Das Elektrolysegefäß war groß genug, um eine gute Beständigkeit der Konzentration mit der Zeit zu sichern. Die Entfernung des Luftsauerstoffes geschah durch Argon. Die Vibrierungsamplitude wurde durch die Erweiterung eines mit der Elektrode solidarisch-vibrierenden, von hinten erleuchteten, Spaltes bestimmt. Die Beite des Spaltes wurde mit Hilfe eines horizontalen Mikroskopes bestimmt. Die Aufzeichnung der Kurve ε-t erfolgte mit einem elektronischen Linienschreiber dessen Registrierbreite 275 mm betrug, für Eingangsspannungen von 100, 500 bzw. 900 mV.

Die Geschwindigkeit des Papiervorschubes betrug maximal 48 mm/Minute.

ANGEWANDTE BEZEICHNUNGEN

η = Überspannung

ε = das Potential der nicht im Gleichgewicht befindlichen Elektrode

ε_e = das Gleichgewichts(elektroden)potential

t = Zeit

F = Faradaysche Zahl

a = Vibrierungsamplitude

f = Vibrierungsfrequenz

ν = kinematische Zähigkeit

r = Elektrodenradius

D = Diffusionskoeffizient

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 927–935 (1966)

ABSORPTION SPECTRA OF DIVALENT COBALT HALIDES IN ETHANOL AND ACETONE

ATH. TRUŢIA and MARCELA MUSA

Institute of Physics, Academy of the Socialist Republic of Romania

Received January 27, 1966

The visible spectra of cobalt halide solutions in acetone and ethanol have been investigated. One may conclude that in the CoX_2-ethanol solutions the Co^{2+} ion is tetrahedrally coordinated CoX_2 Alc_2. The addition of corresponding alkali halides to these solutions leads to the formation of other two complexes, the three and the four halide ion cobalt complex, these transformations being more difficult in comparison with the corresponding ones in acetone. The alkali halide concentrated cobalt solutions in the two solvents are presenting a spin allowed structured band in the 15,000 cm^{-1} region of the spectrum $T_2(^4F)-T_4(^4P)$ transition, and several others in the blue part of the spectrum.

INTRODUCTION

In studying the divalent cobalt halide complexes in solid (polycrystalline) [1] and gaseous state* we considered useful, for an easier determination of their symmetry, to investigate the corresponding spectra in different solvents. Ethanol and acetone were used before for that purpose [2–6]. A reinvestigation of these determinations is justified by some errors in one of the above mentioned papers and by the necessity of further information on this subject. For instance in the paper of Karataeva and Veinstein, [5] concerning $CoCl_2$ complexes in ethanol it is stated that the two composed bands, observed at about 19,500 and 15,400 cm^{-1} would belong both to a rhombic symmetry complex, $CoCl_2$ $(C_2H_5OH)_4$, with the chlorine ions in a *cis* position, the first being a two component and the second a five or six component band.

In a previous work [6] we pointed out that, in fact, the band situated at 19,500 cm^{-1} must be assigned to an octahedral complex $Co(H_2O)_6^{2+}$

---

[1] A. Truţia and M. Musa, *Phys. Stat. Sol.*, **8**, 663 (1965).

* The results will be published separately.

[2] L. I. Katzin and E. Gebert, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 5464 (1950).

[3] D. Fine, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1139 (1962).

[4] I. I. Antipova-Karataeva and E. E. Veinstein, *Zhur. neorg. Khim.*, **4**, 816 (1961).

[5] I. I. Antipova-Karataeva and E. E. Veinstein, *Zhur. neorg. Khim.*, **5**, 1115 (1961).

[6] A. Truţia and A. Bohun, *Czech. J. Phys.*, **B. 13**, 45 (1963).

(T_4 (^4F) — T_4(^4P) transition) because by adding water to the $CoCl_2$ solutions in ethanol the above mentioned band was rising in intensity, remaining in the same place (the cited authors did not mention the use of previously dehydrated salts and alcohol).

In the first part of this work we tried to verify experimentally the above mentioned statement, namely that the ethanol does not enter the structure of the complexes having the 19,500 cm^{-1} band and that, in fact, the two bands belong to complexes with different symmetry.

Taking into account Fine's interpretation [3] for divalent cobalt complexes in acetone and the fact that in Katzin's paper [2] the ethanol used contained, probably, water, in the second part of our work we tried to assign the band found in ethanol solutions to different complexes, indicating their symmetry and the ligands in the first coordination sphere. To this purpose we worked also with solution (in ethanol and acetone) to which halide ions were added, obtaining slightly more detailed spectra in comparison with those existing in literature. At the same time a comparison was made between the spectra of these complexes and those belonging to some crystals having a known structure.

EXPERIMENTAL

The absorption spectra were obtained with a "Zeiss" monochromator to which a photomultiplier ("Zeiss" M—13 gek. or a Soviet F.E.U.—17 A) was adapted. The electrical signals were measured with a recording galvanometer GRVAC "Sefram" having a sensitivity of 10^{-9} A/mm. The uniform movement of the spectrum was synchronized with that of the registering paper. The spectral region we worked in, was comprised between about 12,000 and 27,000 cm^{-1}.

The cobalt chloride used(a "Carlo Erba" product, *p.a.*) was carefully dried in gaseous current of hydrochloric acid. After drying it was closed in small phials which were opened only when we prepared the solutions. The cobalt bromide (a "Serva" product, *p.a.*) was treated in the same manner as the cobalt chloride. The cobalt iodide was prepared by us from metallic cobalt powder and fresh sublimated iodine at high temperature. The resulting product was dissolved in alcohol, filtered and finally dried by evaporation. (We are not in a position to know if it lost the entire quantity of water). The absolute ethanol (a "Reactivul" product, *p.a.*) was first dried over CaO and then distilled in a dried atmosphere. Through a reaction with magnesium a still better dehydration was obtained. After this treatment, the ethanol was closed in phials which were opened only when used. The dehydration degree was sufficiently high (as it will be seen) for our purpose.

The acetone (a "Reactivul" product, *p.a.*) was distilled in the usual manner, with a previous dehydration on $CaCl_2$.

The Cs_3CoCl_5 monocrystals were grown from solution by its slow evaporation at room temperature; the salt amounts were taken from Holm and Cotton's paper.[7]

RESULTS AND DISCUSSIONS

Figure 1 contains spectra of pure $CoCl_2$ ethanol solutions and with a progressive addition of water. The $CoCl_2$ concentration for all measured solutions was maintained constant: 9.48×10^{-2} mole/l. From figure 1 it may be seen that in the case of the dried ethanol solution (a) the

---

[7] R. Holm and F. Cotton, *J. Chem. Phys.*, **31**, 788 (1959).

19,500 cm^{-1} composed band, characteristic for Co^{++} —water complex does not appear and on the other hand that for CoCl$_2$ concentration with which we worked, at a 30% water content of the solution (h) the composed

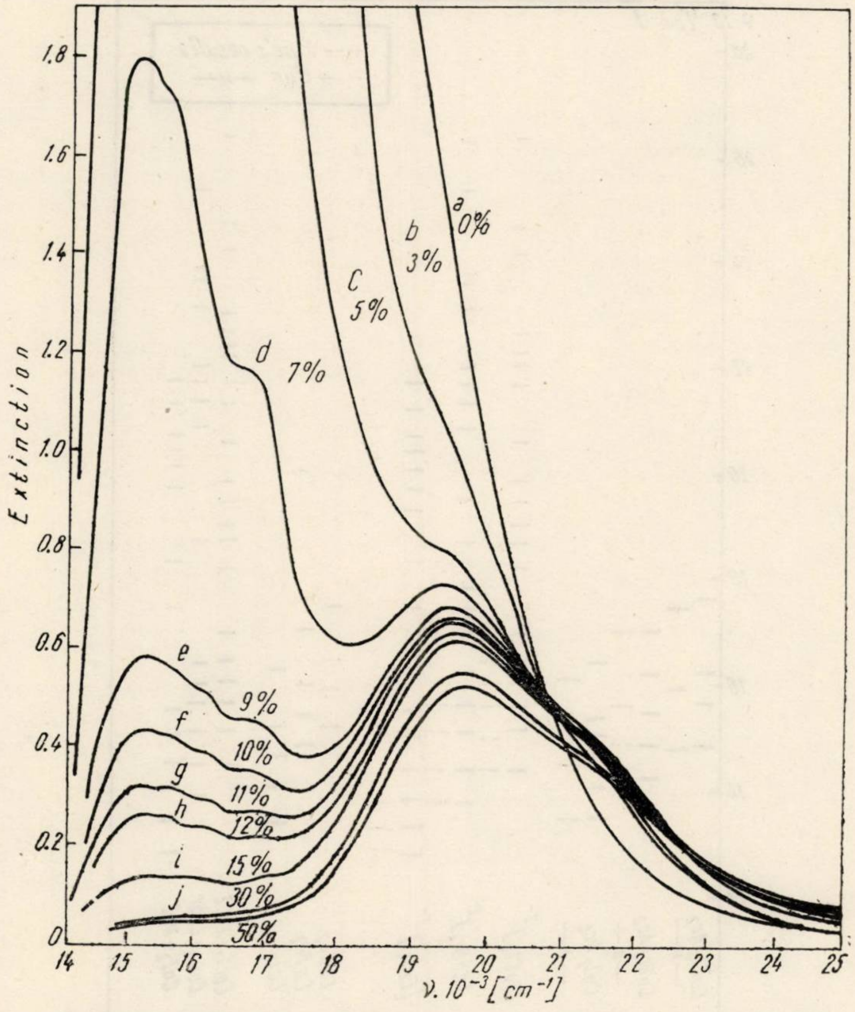


Fig. 1. — The modifications of the CoCl$_2$-ethanol solutions when adding water (the water content is given in volume percentages on each curve).

band situated at 15,400 cm^{-1}, characteristic for Co^{++}-ethanol complex, vanishes. The intermediate curves represent the transformation of one complex into the other. At a more careful analysis, however, it may be seen that the transformation which takes place when adding water does not lead to a single complex : the absorption curves do not intersect themselves in a single point and besides the extinction of the water complex band maximum diminishes continuously although the contribution of the 15,400 cm^{-1} band at 19,500 cm^{-1} is negligible and, in fact, it ought to increase on account of the ethanol complex disappearance (curves f.g.h.i.). It seems that the water addition to ethanol solutions does not lead abruptly to the octahedral water complex, but first to the formation

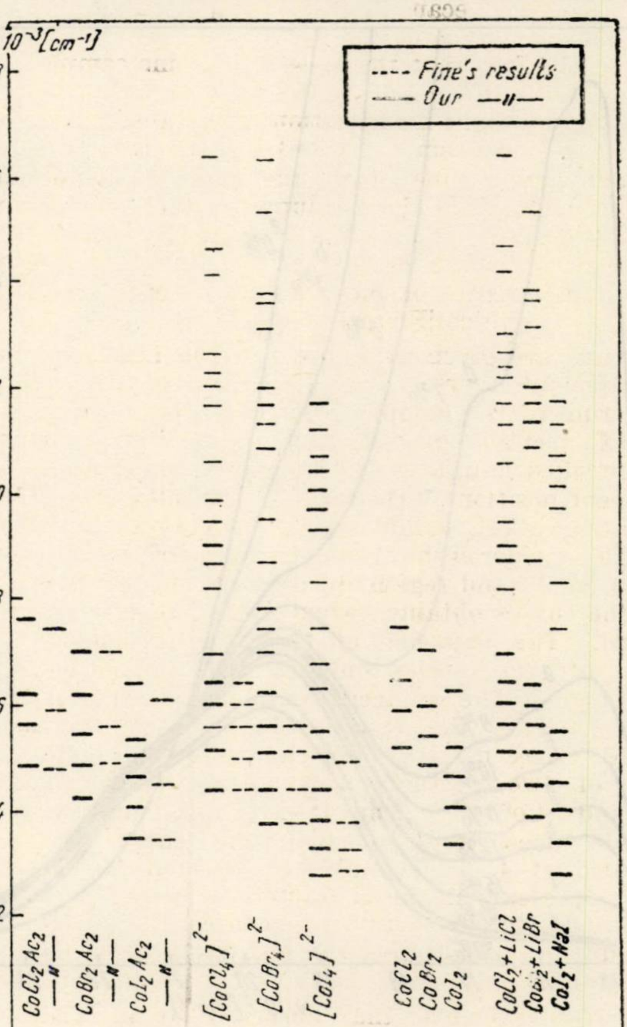


Fig. 2. — The band positions of the (CoX_2) and $(CoX_4)^{2-}$-acetone (ethanol) solutions as compared to those obtained by Fine.

of some intermediate complexes as those having rhombic or tetragonal symmetry (containing water) with slightly higher transition probability in comparison with that corresponding to octahedral symmetry complexes as results from the above mentioned curves. It results that Karataeva and Veinstein worked with an ethanol-cobalt solution which contained about 8.3% water, as may be easily seen from figure 1.

Further, our aim was to study the structure of the complexes presenting the 15,400 cm^{-1} composed band in ethanol. To this purpose we first reproduced some of Fine's results [3] concerning cobalt chloride, bromide and iodide in acetone because one may suppose a good resemblance of the spectra in both solvents.

Based on the fact that the spectra of some complex species, resulting from stepwise addition of halide ions to $CO\ (ClO_4)_2$-acetone solutions present only a slight modification of the absorption band positions (in the 12,000 — 18,000 cm^{-1} region) and of the corresponding molar extinction coefficients, Fine (using the mole ratio method [8]) concludes that the species formed in these solutions have a tetrahedral symmetry as (CoX_2Ac_2), $(CoX_3Ac)^-$ and $(CoX_4)^{2-}$ where $X = Cl, Br, I$, i.e. the replacement of one or two halide ions by acetone molecules, does not essentially modify the characteristics of the $(CoX_4)^{2-}$ spectrum, i.e. the 15,400 cm^{-1} band $(T_2\ (^4F) \rightarrow T_4\ (^4p\ (co.^4F)$ transition).

Our results are given in figure 2 which indicates the positions of the band components, in cm^{-1}, corresponding to CoX_2- acetone solutions, i.e. the spectrum of the complexes of the type (CoX_2Ac_2) (we mention that the COX_2-acetone spectra were not quite reproducible, perhaps due to uncontrolled minute water content of the acetone) as well as the band component positions of the $(CoX_4)^{2-}$ complex formed by the addition of corresponding alkali halide salts to the CoX_2 initial solutions. For $CoCl_2$ we have considered the transformations of the absorption spectrum in the 15,400 cm^{-1} band region, during addition of a known LiCl quantity. In figure 3 the curves obtained when the Cl/Co ratio varies from 2 to 3 are presented. The existence of the three isosbestic points proves the presence of two species only in the transformation (as pointed out by Fine) namely the adjacent complexes $(CoCl_2Ac_2)$ and $(CoCl_3Ac)^-$. Figure 4 represents the results obtained by increasing the ratio from 3 to 12; there may be seen an isosbestic point too, indicating the presence of two partners only in the transformation, namely : $(CoCl_3Ac)^-$ and $(CoCl_4)^{2-}$. The tetrahedral complex $(CoCl_4)^{2-}$ being more instable does not consume the entire Co^{++} quantity at the Cl/Co ratio of 4, as it would be expected (at the Cl/Co ratio of 4.31 the curve presents all the characteristic peaks of the two species), but, as pointed out by many of the cited authors, because of its pronounced dissociation degree, the maximum concentration of the last complex is attained only when the Cl/Co ratio is higher than 8.

An interesting fact is that observed by us when working with highly concentrated solutions in acetone (about 200 times higher than the usual ones) in the 12,000—27,000 cm^{-1} region of the spectrum. These solutions were measured first in microcells (100 μ) in order to detect the possible modifications with concentration of the principal band structure (15,400 cm^{-1}) and in thicker (1 cm) cells for the rest of the spectral region where the diluted solutions (at the same thickness) were transparent (excepting the iodide solutions to which the big wavenumbers region of the spectrum was covered by a charge transfer band). The spectrum of the concentrated solutions of CoX_2 in acetone in the principal band region

---

[8] M. Meyer and G. Ayres, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 49 (1957).

(15,400 cm^{-1}) presents small differences in comparison with that of the diluted solutions, which contained (CoX_2Ac_2) only. Towards the blue part of the spectrum, both the concentrated and the diluted solutions are transparent. Adding to the above mentioned concentrated solutions a great quantity of corresponding alkali-halides the 15,400 cm^{-1} band, belonging to the $(CoX_4)^{2-}$ complexes (thin cell) remains the same, but one observes (thick cell) the presence of some bands situated towards the blue part of the spectrum in comparison with the principal band which, at least for chlorine, we identified to be those observed by Katzin [9] in cobalt chloride-hidrochloric acid solutions and in KBr-(Cs_2CoCl_4) pellets.

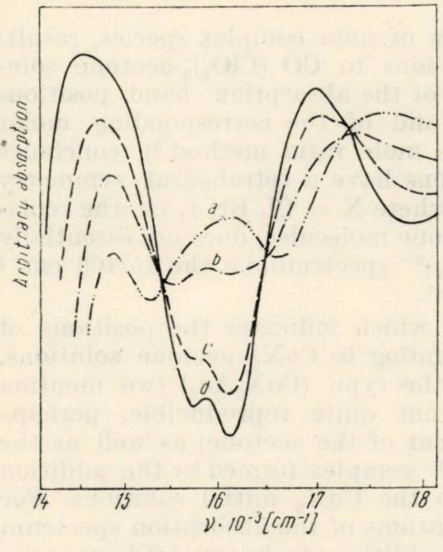


Fig. 3. — The modification of the $CoCl_2$-acetone spectrum when the Cl/Co ratio varies from 2 to 3.

a Cl/Co = 2,00 ; *b* Cl/Co = 2,21 ; *c* Cl/Co = 2,50 ; *d* Cl/Co = 3.16.

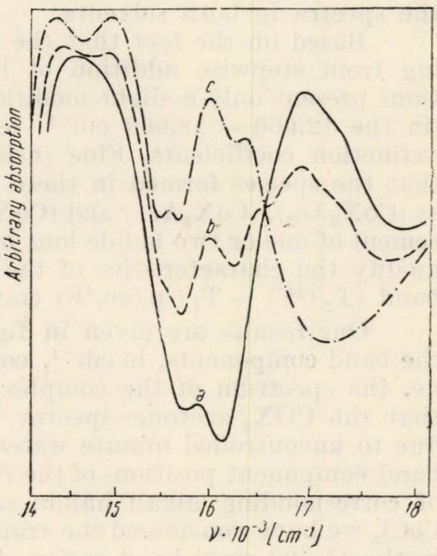


Fig. 4. — The modification of the $CoCl_2$ acetone spectrum when the Cl/Co ratio varies from 3 to 12.

a Cl/Co = 3,16 ; *b* Cl/Co = 4,31 ; *c* Cl/Co = 12,40.

Figure 5 presents these absorption curves in the blue part of the spectrum obtained by us for a Cs_3CoCl_5 crystal grown from solution (a) as compared to that of the $CoCl_2$ + LiCl solution in acetone (b). Taking into account the perfect resemblance of these spectra one may conclude that they are due to the same cobalt complex species. Its symmetry seems to be not entirely clarified [10, 11] although the symmetry of the Cs_3CoCl_5 crystals is generally accepted to be tetrahedral. [12, 9, 13]

---

[9] L. I. Katzin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3089 (1954).

[10] A. Bohun and A. Truţia, *Phys. Stat. Sol.*, **9**, K 131 (1965).

[11] M. Musa, *Phys. Stat. Sol.*, **9**, K 175 (1965).

[12] H. Powell and A. Wells, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 359.

[13] N. Allard, *Chem. Rev.*, **252**, 3970 (1961).

By analogy with the cobalt chloride solutions one may say that the spectra of the cobalt bromide and cobalt iodide solutions are due to complexes having the same symmetry, the displacement of the maxima towards smaller wavenumbers from chlorine to bromine and iodine being expectable (fig. 2).

We mention that at the same concentration in Co^{++} the solutions containing $(CoX_4)^{2-}$ complexes show the mentioned blue bands — with about 100 times smaller transition probability as compared to that of the 15,400 cm^{-1} one — but the solutions containing CoX_2 only, have not such bands in this region of the spectrum.

Returning to the 15,400 cm^{-1} band of CoX_2 solutions in absolute ethanol, we may suppose, by analogy, that the corresponding spectrum is due to a tetrahedral symmetry complex, probably of the (CoX_2Alc_2) type.

The stepwise addition of corresponding alkali halides to the CoX_2 solutions in ethanol up to their saturation is accompanied by a spectrum change which indicates first, the apparition of the three halide ion complex and afterwards that with four $(CoX_4)^{2-}$ (the two complexes seem to coexist in a wide range of X to Co ratios) but we could not obtain a pure $(CoX_4)^{2-}$ spectrum although the X to Co ratio was raised up to 150; the spectrum reproduces entirely the $(CoX_4)^{2-}$ principal band but contains at its blue side a band which seems to belong to the three halide Co^{++} complex. Figure 6 presents the transformations of the spectra belonging to constant concentrations of the $CoCl_2$-ethanol solutions at different Cl/Co ratios (we mention that the CoX_2-water solutions at high concentrations of alkali halides have a spectrum entirely identical to that

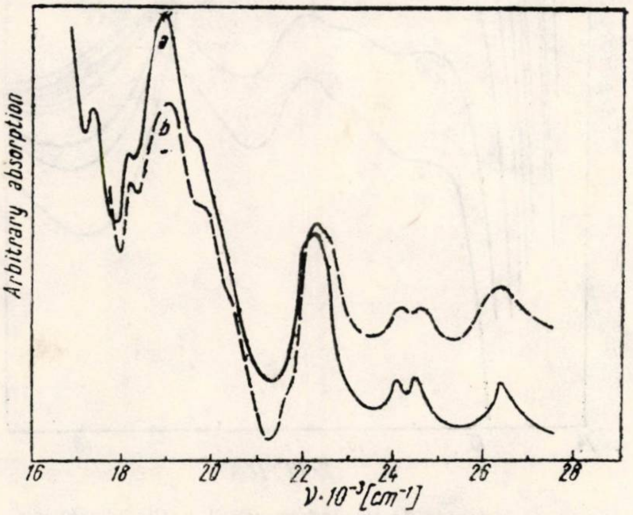


Fig. 5. — Crystal — Solution spectra resemblance
a Cs_3CoCl_5 — monocrystal; b $CoCl_2 + LiCl$ — acetone solution.

of the corresponding acetone solutions). The alkali halide concentrated cobalt-ethanol solutions present a spectrum in the blue region which may be considered as identical with that found in the corresponding acetone solutions but not well developed.

CONCLUSIONS

1. Sufficient experimental proofs have been brought in supporting earlier data concerning the assignment of the two compound bands observed in ethanol solutions, of divalent cobalt halides.

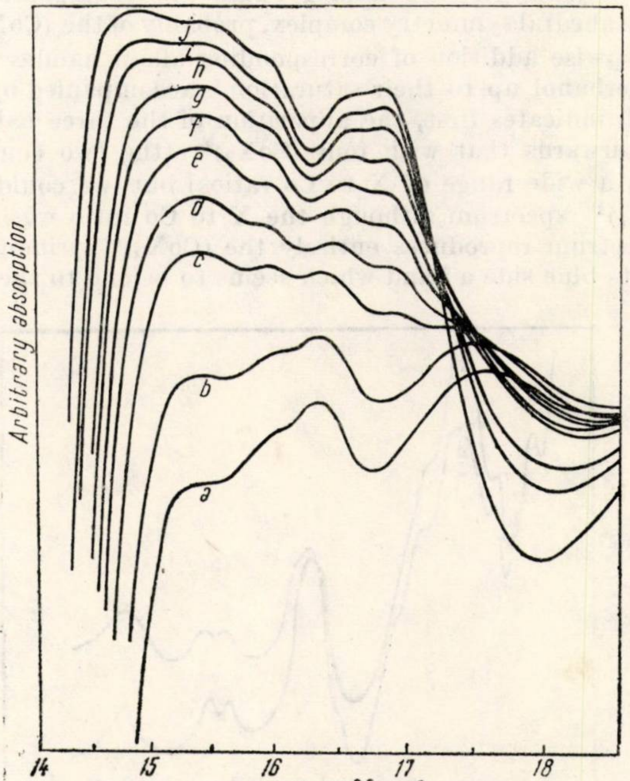


Fig. 6. – The modification of the $CoCl_2$ - ethanol solution spectrum when the Cl/Co ratio varies from 2 to 21. a Cl/Co=2,00 ; j Cl/Co=21

2. In the case of CoX_2-acetone solutions with added (corresponding) alkali halides when the $(CoX_4)^{2-}$ complex is forming, a series of supplementary bands have been observed in the blue region of the spectrum ; they were compared with the nearly identical spectra observed in Cs_3CoCl_5 crystals.

3. Our data concerning CoX_2-ethanol solutions point out that the observed principal (15,400 cm^{-1}) bands may be attributed in this case to a tetrahedral symmetry. The addition of proper alkali halides up to a Cl/Co ratio equal to 150 does not lead to a spectrum identical to that obtained with the corresponding acetone solutions, i.e. we could not have in ethanol solutions exactly the same form of the corresponding principal absorption band.

Acknowledgements

The authors would like to thank Dr. Gh. Ciobanu for many useful discussions.

Revue Roumaine de Chimie, 11, 937–945 (1966)

ON THE ELECTRONIC SPECTRA OF *TRANS*-[Cr(III)a_4b_2] CHROMOPHORES. III[1,2]

C. I. LEPĂDATU

Institute of Inorganic Chemistry,
Academy of the Socialist Republic of Romania

Received January 24, 1966

The electronic spectra of Cr(III) *trans*-hexacoordinate chromophores are theoretically studied. The orbital pattern parameters are determined in order to arrange the ligands in a bidimensional spectrochemical series.

I. INTRODUCTION

These last years, the general theory regarding the electronic spectra of the coordination compounds, has undergone a new and fundamental orientation. After the failure of the conventional model of electrostatic (crystal) field, which, at least for the transition-metal ions, is unable to give a reasonable explanation to a whole series of facts, the M.O. (Molecular Orbitals) representation [3,4] is now invoked in order to explain the optical phenomena depending on the electronic structure of the complexes.

There are, at present, some semiempirical M. O. approximations: Wolsberg-Helmholz, [5] Ballhausen-Gray [6,7] and finally the so-called Angular Overlap Model (A.O.M.), [8–13] a generalization of the first approximation cited above.

The M.O. theory applied to inorganic complexes makes its first steps, but the results already obtained are very encouraging.

---

[1] C. I. Lepădatu, *Part I*, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 1093 (1965).

[2] C. I. Lepădatu, *Part II*, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 489 (1966).

[3] C. K. Jorgensen, "Orbitals in Atoms and Molecules", Acad. Press Inc. New York, 1962.

[4] C. K. Jorgensen, in "Quaderni de la ricerca scientifica", 1964.

[5] M. Wolsberg and L. Helmholz, *J. Chem. Phys.*, **20**, 838 (1952).

[6] C. J. Ballhausen and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1**, 111 (1962).

[7] R. F. Fenske, *Inorg. Chem.*, **4**, 33 (1965).

[8] C. K. Jorgensen, R. Pappalardo and H. H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1422 (1963).

[9] C. K. Jorgensen and H. H. Schmidtke, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), **38**, 118 (1963).

[10] P. Day and C. K. Jorgensen, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 6226.

[11] C. E. Schäffer and C. K. Jorgensen, *Mol. Phys.*, **9**, 401 (1965).

[12] C. K. Jorgensen, *Z. Naturwiss-Mediz. Grundl.*, **2**, 248 (1965).

[13] C. E. Schäffer and C. K. Jorgensen, *Mat. phys. Medd. Dan. Vid. Selsk*, **34** (1965).

Within this general development of the theory, the tendency to study coordination compounds having a symmetry other than O_h or T_d may be lately remarked. Besides the square-planar compounds,[14] there were recent studies of the spectra of hexacoordinated chromophores with either tetragonal or rhombic distortions.[1-2, 13, 15-21] Some experimental regularities were thereby explained. These studies have allowed the arrangement of the ligands in a bidimensional spectrochemical series[19] and the opinion of the author is that just the studies of these mixed ligand complexes can give valuable information regarding the bonding (antibonding) power of the ligands.

For these reasons, we shall analyse in detail some electronic spectra of *trans*-[Cr(III)a_4b_2] chromophores. The spectra of these compounds have been interpreted either in the crystal field[22] or M.O.[19] representations, by use of a perturbational treatment. In the electrostatic field picture, the perturbation is represented by a tetragonal electrostatic potential superposed to the octahedral field and in the M. O. representation, the inequality between the chemical bonds brings about changes in the orbital energies.

Recently, attempts have been made to analyse the electronic spectra of *trans*-[Ma_4b_2] chromophores in the M.O. representation, avoiding any perturbational treatments.[1, 2] It is suggested that in the case of a high covalency difference between the chemical bonds with ligands "*a*" and "*b*", there will be a borderline case when a perturbational treatment, as shown above, may not be applied. In this case, the orbital and Slater-Condon energies must be calculated assuming the tetragonal symmetry. One should obtain in this way a representation valid for both the near-quadratic and the near-octahedral situation.

To discuss the spectra of *trans*-[Cr(III)a_4b_2] chromophores, we shall make use of the perturbational treatment (called here "perturbed O_h") as well as of the last procedure indicated above ("D_{4h}"). As we shall see, both procedures seem to give the same results, explaining satisfactorily the experimental data.

II. THE ORBITAL PATTERN

For the *trans*-[Cr(III)a_4b_2] chromophores we shall only consider two splitting schemes of the "3d" metal orbitals, as deriving from the simple M.O. interpretation (fig. 1).

In figure 1, $I - O_h$ corresponds to an octahedral environment, Δ_0 being the orbital energy equal to the difference between the "σ" and "π" antibonding effects of the ligands.

---

[14] H. Gray and C. J. Ballhausen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 260 (1963).

[15] H. Yamatera, *Naturwiss.*, **44**, 375 (1957).

[16] H. Yamatera, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 95 (1958).

[17] C. J. Ballhausen and W. Moffitt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 178 (1956).

[18] J. S. Griffith and L. Orgel, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4981.

[19] Mc.Clure in "Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds", Ed. S. Kirschner, MacMillan, New York, 1961, p. 498.

[20] R. A. D. Wentorth and T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, **4**, 709 (1965).

[21] R. A. D. Wentorth and T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, **4**, 1524 (1965).

[22] C. J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory", McGraw-Hill, New York, 1962, chapter 5.

Schemes II – III correspond to a tetragonal distortion, when the ligands "a" have a stronger "σ" antibonding effect than the ligands "b". The difference is denoted by the "δ" parameter. It is considered the case when the ligands "b" have a stronger "π" antibonding effect than the ligands "a" (Scheme II), as well as the case when the ligands "b" have a weaker "π" antibonding effect than the ligands "a" (Scheme III). The difference between the "π" antibonding power of the ligands is denoted by the "μ" parameter.

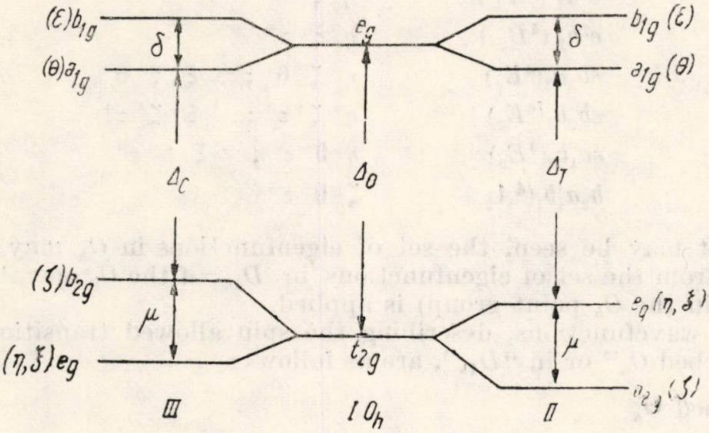


Fig. 1

In the "perturbed O_h" procedure, as zero-order functions, we use the eigenfunctions corresponding to the d^3 configuration in an octahedral environment :

$$t_2^3({}^4A_2{}') \qquad \eta^+\xi^+\zeta^+$$

$$t_2^2e({}^4T_{2g})\begin{cases}\eta^+\xi^+\varepsilon^+\\[4pt] -\dfrac{1}{2}\,\xi^+\zeta^+\varepsilon^+ + \dfrac{\sqrt{3}}{2}\,\xi^+\zeta^+\theta^+\\[4pt] -\dfrac{1}{2}\,\eta^+\zeta^+\varepsilon^+ - \dfrac{\sqrt{3}}{2}\,\eta^+\zeta^+\theta^+\end{cases}$$

$$t_2^2e({}^4T_{1g})\begin{cases}\eta^+\xi^+\theta^+\\[4pt] -\dfrac{\sqrt{3}}{2}\,\xi^+\zeta^+\varepsilon^+ - \dfrac{1}{2}\,\xi^+\zeta^+\theta^+\\[4pt] \dfrac{\sqrt{3}}{2}\,\eta^+\zeta^+\varepsilon^+ - \dfrac{1}{2}\,\eta^+\zeta^+\theta^+\end{cases}$$

$$t_2e^2({}^4T_{1g})\begin{cases}\zeta^+\theta^+\varepsilon^+\\ \eta^+\theta^+\varepsilon^+\\ \xi^+\theta^+\varepsilon^+\end{cases}$$

In the "D_{4h}" procedure, the eigenfunctions have been constructed according to the tetragonal symmetry:

$e^2b_2\,({}^4B_{1g})$	$\eta^+\xi^+\zeta^+$	
$e^2a_1\,({}^4A_{2g})$	$\eta^+\xi^+\theta^+$	
$e^2b_1\,({}^4B_{2g})$	$\eta^+\xi^+\varepsilon^+$	
$eb_2a_1({}^4E_g)$	$\eta^+\zeta^+\theta^+$;	$\xi^+\zeta^+\theta^+$
$eb_2b_1({}^4E_g)$	$\eta^+\zeta^+\varepsilon^+$;	$\xi^+\zeta^+\varepsilon^+$
$ea_1b_1({}^4E_g)$	$\eta^+\theta^+\varepsilon^+$;	$\xi^+\theta^+\varepsilon^+$
$b_2a_1b_1({}^4A_{2g})$	$\zeta^+\theta^+\varepsilon^+$	

As it may be seen, the set of eigenfunctions in O_h may be easily obtained from the set of eigenfunctions in D_{4h}, if the $\hat{C}_3$ operator (threefold axis in the O_h point group) is applied.

The wavefunctions, describing the spin allowed transitions for d^3 in "perturbed O_h" or in "D_{4h}", are as follows:

i) perturbed O_h

$$t_2^3({}^4B_{1g}) \rightarrow t_2^2e\,({}^4T_{2g}) \left\{ \begin{array}{ll} \psi(\zeta \rightarrow \varepsilon) & {}^4B_{2g} \\ \left. \begin{array}{l} -\frac{1}{2}\,\psi(\eta \rightarrow \varepsilon) + \frac{\sqrt{3}}{2}\,\psi(\eta \rightarrow \theta) \\ -\frac{1}{2}\,\psi(\xi \rightarrow \varepsilon) - \frac{\sqrt{3}}{2}\,\psi(\xi \rightarrow \theta) \end{array} \right\} & a^4E_g \end{array} \right.$$

$$t_2^3({}^4B_{1g}) \rightarrow t_2^2e\,({}^4T_{1g}) \left\{ \begin{array}{ll} \psi(\zeta \rightarrow \theta) & a^4A_{2g} \\ \left. \begin{array}{l} -\frac{\sqrt{3}}{2}\,\psi(\eta \rightarrow \varepsilon) - \frac{1}{2}\,\psi(\eta \rightarrow \theta) \\ \frac{\sqrt{3}}{2}\,\psi(\xi \rightarrow \varepsilon) - \frac{1}{2}\,\psi(\xi \rightarrow \theta) \end{array} \right\} & b^4E_g \end{array} \right.$$

$$t_2^3({}^4B_{1g}) \rightarrow t_2e^2\,({}^4T_{1g}) \left\{ \begin{array}{ll} \psi(\eta\xi \rightarrow \theta\varepsilon) & b^4A_{2g} \\ \left. \begin{array}{l} \psi(\xi\zeta \rightarrow \theta\varepsilon) \\ \psi(\eta\zeta \rightarrow \theta\varepsilon) \end{array} \right\} & c^4E_g \end{array} \right.$$

ii) D_{4h}

$e^2b_2\,({}^4B_{1g}) \rightarrow e^2b_1\,({}^4B_{2g})$	$\psi(\zeta \rightarrow \varepsilon)$	
$e^2b_2\,({}^4B_{1g}) \rightarrow eb_2b_1\,({}^4E_g)$	$\psi(\xi \rightarrow \varepsilon)$;	$\psi(\eta \rightarrow \varepsilon)$
$e^2b_2\,({}^4B_{1g}) \rightarrow e^2a_1\,({}^4A_{2g})$	$\psi(\zeta \rightarrow \theta)$	
$e^2b_2\,({}^4B_{1g}) \rightarrow eb_2a_1\,({}^4E_g)$	$\psi(\eta \rightarrow \theta)$;	$\psi(\xi \rightarrow \theta)$
$e^2b_2\,({}^4B_{1g}) \rightarrow b_2a_1b_1\,({}^4A_{2g})$	$\psi(\eta\xi \rightarrow \theta\varepsilon)$	
$e^2b_2\,({}^4B_{1g}) \rightarrow ea_1b_1\,({}^4E_g)$	$\psi(\xi\zeta \rightarrow \theta\varepsilon)$;	$\psi(\eta\zeta \rightarrow \theta\varepsilon)$

We report below the orbital energies calculated for all the splitting schemes represented in figure 1. To calculate these energies, we have renounced the baricentre rule which is not respected in the M.O. representation. [23]

i) O_h

$t_2^2e\,(^4T_{2g}\,;\ \ ^4T_{1g})$	Δ_0
$t_2e^2\,(^4T_{1g})$	$2\,\Delta_0$

ii) perturbed O_h

terms	scheme II	scheme III
$^4B_{2g}$	$\Delta_T + \delta + \mu$	$\Delta_T + \delta$
a^4E_g	$\Delta_T + \frac{1}{4}\,\delta$	$\Delta_T + \frac{1}{4}\,\delta + \mu$
a^4A_{2g}	$\Delta_T + \mu$	Δ_T
b^4E_g	$\Delta_T + \frac{3}{4}\,\delta$	$\Delta_T + \frac{3}{4}\,\delta + \mu$
b^4A_{2g}	$2\,\Delta_T + \delta$	$2\,\Delta_T + \delta + 2\mu$
c^4E_g	$2\,\Delta_T + \delta + \mu$	$2\,\Delta_T + \delta + \mu$

iii) D_{4h}

terms	scheme II	scheme III
$e^2b_1\,(^4B_{2g})$	$\Delta_T + \delta + \mu$	$\Delta_T + \delta$
$eb_2b_1\,(^4E_g)$	$\Delta_T + \delta$	$\Delta_T + \delta + \mu$
$e^2a_1\,(^4A_{2g})$	$\Delta_T + \mu$	Δ_T
$eb_2a_1\,(^4E_g)$	Δ_T	$\Delta_T + \mu$
$b_2a_1b_1\,(^4A_{2g})$	$2\,\Delta_T + \delta$	$2\,\Delta_T + \delta + 2\mu$
$ea_1b_1\,(^4E_g)$	$2\,\Delta_T + \delta + \mu$	$2\,\Delta_T + \delta + \mu$

The Slater-Condon energies as well as the electrostatic matrices, for O_h symmetry, may be found in J. S. Griffith's book. [24] For "D_{4h}" the Slater-Condon energies and the Tanabe-Sugano matrices of a d^3 configuration, have been calculated in a previous work. [1] We have shown that the $eb_2a_1(^4E_g)$ and $e^2b_1(^4B_{2g})$ terms from "D_{4h}" have approximately the same interelectronic repulsion energy as the $t_2^2e(^4T_{2g})$ term from "O_h"; in the same way, $e^2a_1(^4A_{2g})$; $eb_2b_1(^4E_g)$ from D_{4h} as $t_2^2e(^4T_{1g})$ from O_h and $eb_2b_1(^4E_g)$; $b_2a_1b_1(^4A_{2g})$ as $t_2e^2(^4T_{1g})$.

---

[23] C. K. JORGENSEN, "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes", Pergamon Press, Oxford, 1962.

[24] J. S. GRIFFITH, "Theory of Transition-Metal Ions", Cambridge Univ. Press, 1961.

Indeed, if the Tanabe-Sugano matrices are calculated for $\frac{\Delta_T}{B} = 20$, the interelectronic repulsion energies expressed in Racah parameters, in the first-order approximation are as follows:

perturbed O_h		D_{4h}	
$^4B_{1g}$	$3A - 15B$	$e^2b_2\,(^4B_{1g})$	$3A - 15B$
$^4B_{2g}$; a^4E_g	$3A - 15B$	$eb_2a_1\,(^4E_g)$ $e^2b_1\,(^4B_{2g})$	$3A - 16.2B$ $3A - 15B$
a^4A_{2g}; b^4E_g	$3A - 5.7B$	$e^2a_1\,(^4A_{2g})$ $eb_2b_1\,(^4E_g)$	$3A - 5.7B$ $3A - 4.2B$
b^4A_{2g}; c^4E_g	$3A - 9.5B$	$eb_2b_1\,(^4E_g)$ $b_2a_1b_1\,(^4A_{2g})$	$3A - 9.5B$ $3A - 9.5B$

Therefore, the spin allowed transitions, in both the "perturbed O_h" and the "D_{4h}" procedures, have approximately the following energies (expressed in orbital and repulsion energies):

i) Scheme II

Transitions from $^4B_{1g}$ to

	perturbed O_h		D_{4h}	
1)	a^4E_g	$\Delta_T + \frac{1}{4}\,\delta$	$eb_2a_1\,(^4E_g)$	Δ_T
2)	$^4B_{2g}$	$\Delta_T + \delta + \mu$	$e^2b_1\,(^4B_{2g})$	$\Delta_T + \delta + \mu$
3)	a^4A_{2g} b^4E_g	$\Delta_T + \mu + 9.3B$ $\Delta_T + \frac{3}{4}\,\delta + 9.3B$	$e^2a_1\,(^4A_{2g})$ $eb_2b_1\,(^4E_g)$	$\Delta_T + \mu + 9.3B$ $\Delta_T + \delta + 9.3B$
4)	b^4A_{2g} c^4E_g	$2\Delta_T + \delta + 5.5B$ $2\Delta_T + \delta + \mu + 5.5B$	$b_2a_1b_1\,(^4A_{2g})$ $ea_1b_1\,(^4E_g)$	$2\Delta_T + \delta + 5.5B$ $2\Delta_T + \delta + \mu + 5.5B$

ii) Scheme III

Transitions from $^4B_{1g}$ to

	perturbed O_h		D_{4h}	
1)	$^4B_{2g}$ a^4E_g	$\Delta_T + \delta$ $\Delta_T + \frac{1}{4}\,\delta + \mu$	$e^2b_1\,(^4B_{2g})$ $eb_2a_1\,(^4E_g)$	$\Delta_T + \delta$ $\Delta_T + \mu$
2)	a^4A_{2g}	$\Delta_T + 9.3B$	$e^2a_1\,(^4A_{2g})$	$\Delta_T + 9.3B$
3)	b^4E_g	$\Delta_T + \frac{3}{4}\,\delta + \mu + 9.3B$	$eb_2b_1\,(^4E_g)$	$\Delta_T + \delta + \mu + 9.3B$
4)	c^4E_g b^4A_{2g}	$2\Delta_T + \delta + \mu + 5.5B$ $2\Delta_T + \delta + 2\mu + 5.5B$	$ea_1b_1\,(^4E_g)$ $b_2a_1b_1\,(^4A_{2g})$	$2\Delta_T + \mu + \delta + 5.5B$ $2\Delta_T + 2\mu + \delta + 5.5B$

As it may be seen, there is a surprising similarity between the results obtained in both the "perturbed O_h" and the near-quadratic representation (D_{4h}). An explanation of this analogy should be the fact that in both situations the electronic states are strongly mixed :

In "D_{4h}", the electronic states are mixed through configuration interaction and in the "perturbed O_h", they are especially mixed as a result of the action of $\hat{C}_3$ operator. As an example, the energy of the $a\,{}^4E_g$ state from "perturbed O_h" is built up from a mixture of 0.75 times the energy of eb_2a_1 and 0.25 times the energy of eb_2b_1 states to which is approximately added ± 0.8 (the signs depending on the choice of phases of the wavefunctions) times the configuration interaction between them. Similar statements may be put forward for other electronic states from the "perturbed O_h".

III. THE SPLITTING PARAMETERS

In the following, we shall interpret the absorption spectra of some Cr(III) chromophores having tetragonal distortions. To this purpose, we use the results obtained in section II. Besides the assignment of absorption bands, the aim is to find the values of "δ" and "μ" which may be used to arrange the ligands in a bidimensional spectrochemical series.

For *trans*-$[\mathrm{Cr(III)(H_2O)_4F_2}]^+$, the absorption spectrum in the visible range has been recorded by Yuan-Tsan Chia and E.L. King [25, 13] and interpreted by making use of a perturbation method [19] very similar to that used here ("perturbed O_h"). The spectrum of this chromophore has been also analysed in "D_{4h}", assuming that only "σ" bonds are operative. [1]

The orbital pattern in this chromophore is represented in figure 1 by scheme III, since the water molecules have stronger "σ" and "π" antibonding effects than the fluoride ion. Therefore, in this complex the set of spin allowed transitions calculated in section II for the scheme III is valid. The absorption bands may be therefore ascribed, as follows :

	Assignment	*Absorption maxima* (cm^{-1})
1)	${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g\,;\ {}^4B_{2g}$	16,300
2)	${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$	22,700
3)	${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g$	25,500
4)	${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}\,;\ {}^4E_g$	37,000

According to the results obtained in section II, the second transition has an energy of $\Delta_T + 9.3B = 22{,}700\ \mathrm{cm}^{-1}$. With $B \simeq 770\ \mathrm{cm}^{-1}$ (mean value of B_{mol} in $\mathrm{Cr(III)(H_2O)_6^{3+}}$ and $\mathrm{Cr(III)F_6^{3-}}$), $\Delta_T = 15{,}500\ \mathrm{cm}^{-1}$ and the ratio $\dfrac{\Delta_T}{B} = 20$ result.

---

[25] Yuan-Tsan Chia and E. L. King, *Discuss. Faraday Soc.*, **29**, 109 (1960).

The difference between the second and the third transition is $\delta + \mu \simeq 2{,}800\ \mathrm{cm^{-1}}$. Let us now estimate the values of each parameter. In the Angular Overlap Model it may be shown that $E(b_{1g}) - E(b_{2g}) = \Delta_T + \delta$ is equal to the orbital energy $\Delta_0 = 17{,}400\ \mathrm{cm^{-1}}$ in $\mathrm{Cr(III)(H_2O)_6^{3+}}$. With Δ_T previously determined, $\delta \simeq 1{,}900\ \mathrm{cm^{-1}}$ and from $\delta + \mu \simeq 2{,}800\ \mathrm{cm^{-1}}$, $\mu \simeq 900\ \mathrm{cm^{-1}}$.

For *trans*-$[\mathrm{Cr(III)en_2b_2}]$ where $\mathrm{b = Br^-,\ Cl^-,\ H_2O}$, their absorption spectra are listed in a recent paper.[20] The orbital pattern in these chromophores is the one given in figure 2 (scheme II), since ethylenediamine has a stronger "σ" antibonding effect than the bromide, chloride and water molecules, but these have a stronger "π" antibonding effect than the nitrogen atom. Practically, the nitrogen atom from ethylenediamine has no "π" antibonding effect.[13, 24] Using the results obtained in section II, the absorption maxima in these chromophores may be ascribed as follows :

Assignment	*Absorption maxima* (cm^{-1})		
	$\mathrm{Cr\ en_2Br_2^+}$	$\mathrm{Cr\ en_2Cl_2^+}$	$\mathrm{Cr\ en_2(H_2O)_2^{3+}}$
1) $^4B_{1g} \to {}^4E_g$	16,470	17,300	19,700
2) $^4B_{1g} \to {}^4B_{2g}$	21,730	22,070	22,600
3) $^4B_{1g} \to {}^4A_{2g};\ {}^4E_g$	24,630	25,250	27,700

The first spin allowed transition should have an energy approximately equal to Δ_T and it may be arranged in a series reproducing Tsuchida's spectrochemical series : $\mathrm{b = Br^- < Cl^- < H_2O}$.

As to the second transition, it must practically be unchanged, since in A.O.M. $E(b_{1g}) - E(b_{2g}) = \Delta_T + \delta + \mu$ is equal to the orbital energy $\Delta_0 = 21{,}900\ \mathrm{cm^{-1}}$ in $\mathrm{Cr(III)\ en_3^{3+}}$. This conclusion is experimentally verified. Indeed, as we may see, this transition undergoes very little changes in the series of chromophores.

From the first and the second transition, $\delta + \mu\ (\mathrm{cm^{-1}})$: 5,430 ($\mathrm{b = Br^-}$) ; 4,600 ($\mathrm{b = Cl^-}$) and 2,200 ($\mathrm{b = H_2O}$).

The "δ" parameter may be drawn from $\delta = 4(\delta + \mu) - 2(\Delta_0^a - \Delta_0^b)$ where Δ_0^a, Δ_0^b are the orbital energies in $\mathrm{Ma_6}$ and $\mathrm{Mb_6}$ respectively. This expression is valid for an orbital pattern as shown in figure 1 scheme II, and it may be proved using the Angular Overlap Model[*].

[*] The orbital pattern in *trans*-$[\mathrm{Ma_4b_2}]$ is

$$E(b_{1g}) = 3\,e_\sigma^a$$
$$E(a_{1g}) = e_\sigma^a + 2e_\sigma^b$$
$$E(e_g) = 2e_\pi^a + 2e_\pi^b$$

$E(b_{2g}) = 4e_\pi^a$, where $e_{\sigma(\pi)}^{a(b)}$ are the radial parameters for the $\sigma(\pi)$ bonds with ligand "*a*" and "*b*".

With $\delta = E(b_{1g}) - E(a_{1g})$; $\Delta_T = E(a_{1g}) - E(e_g)$;
$\mu = E(e_g) - E(b_{2g})$ and with $\Delta_0^{a(b)} = 3e_\sigma^{a(b)} - 4e_\pi^{a(b)}$,

the orbital energies in the octahedral complexes $\mathrm{Ma_6}$ and $\mathrm{Mb_6}$, the expression $\delta = 4(\delta + \mu) - 2(\Delta_0^a - \Delta_0^b)$ may be easily proved.

For a = en; b=Cl^-, H_2O, the orbital energy values Δ_0 are available.[24] With these values and together with $\delta + \mu$ previously determined, the values of each "δ" and "μ" parameter are approximately as follows:

b:	Cl^-	H_2O
$\delta(cm^{-1})$:	2,200	≈ 0
$\mu(cm^{-1})$:	2,400	2,200

The "δ" and "μ" parameters thus determined, can now be used to the arrangement of the ligands in a bidimensional spectrochemical series as a function of their "σ" and "π" antibonding powers.

Figure 2 shows the bidimensional series obtained:

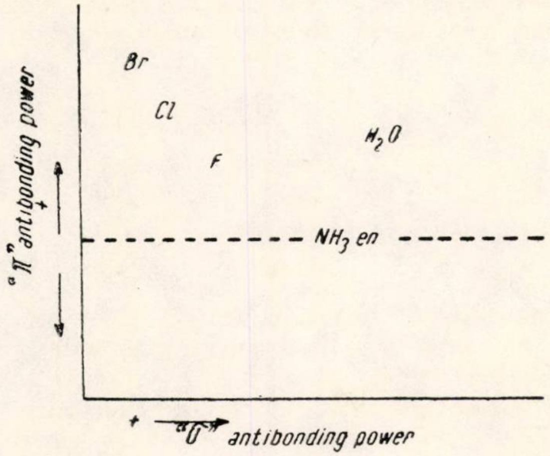


Fig. 2

In figure 2, the NH_3 group has been inserted, because it differs from ethylenediamine only in its "σ" antibonding power. Indeed, both ligands do not exert any "π" antibonding effect, and the difference between their "σ" antibonding powers may be found from the difference between the orbital energies in $Cr(III)(NH_3)_6^{3+}$ and $Cr(III)en_3^{3+}$ multiplied by $\frac{2}{3}$, in order to compare it with "δ" parameters from other chromophores. Indeed, from $\delta = 4(\delta + \mu) - 2(\Delta_0^a - \Delta_0^b)$ when $\mu = 0$, "δ" may be found from $\Delta_0^a - \Delta_0^b$ multiplied by $\frac{2}{3}$.

For b=Br^-, the "δ" and "μ" parameters were not estimated, since the orbital energy Δ_0^b is not available. This ligand has been however inserted in the bidimensional series, considering that it has the "σ" antibonding power slightly weaker than that of the chloride ion, but a stronger "π" antibonding effect.

The bidimensional spectrochemical series represented in figure 2 is the same as that given by D. Mc.Clure [19] studying other compounds and it may be completed by a systematic analysis of the spectra of other mixed ligand chromophores.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 947–951 (1966)

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF LANTHANIDES – VIOLURIC ACID SYSTEMS

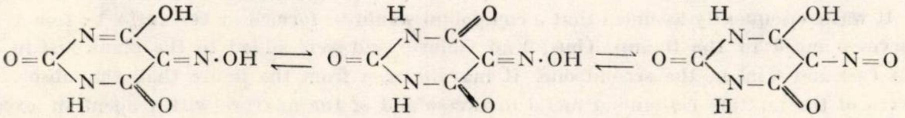
ELENA ANTONESCU and SILVIA PLOŞTINARU

Centre of Inorganic Chemistry, Academy of the
Socialist Republic of Romania

Received January 25, 1966

The study of lanthanidic chlorides-violuric acid systems in solution shows that for pH values from 2 to 3 a compound is formed in the ratio 1 : 1. This ratio was evidenced by the methods of the continuous variations, molar ratio, slope ratio and isosbestic point.

Violuric acid, the 5-oxime of alloxane, is known to exist as a mixture of keto-enol tautomers.



Literature mentions the possibility for violuric acid to act as an analytical reagent for the chromatographic separation of cations. [1]

Spectrophotometric studies on compounds formed by violuric acid with Cu,[2] Pd, [3] Fe (II) and Co[4] are also mentioned. The present work extends these studies over the violuric acid compounds with rare earth elements.

For acid pH values – corresponding to violuric acid-lanthanidic chloride– a yellow-orange colour is formed in solution. By increasing the pH, the colour of the solution first darkens, and for the pH about 6 a gelatinous, yellow precipitate is separated.

The coloured compound thus formed in solution was spectrophotometrically studied by applying the methods of continuous variations,[5] of molar ratio,[6] of slopes ratio[7] and of isosbestic point.[8] All these methods lead to the same conclusion, i.e. in solution for pH $\simeq 2.5$, the violuric acid forms with rare earths a compound corresponding to the ratio 1 : 1.

---

[1] H. V. Hahn, *Z. analyt. Chem.*, **136**, 283 (1952).
[2] M. Ziegler, *Z. analyt. Chem.*, **164**, 387 (1958).
[3] M. Ziegler and O. Glemser, *Mikrochim. Acta*, 1152 (1956).
[4] P. A. Leermakers and A. W. Hoffman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5663 (1958).
[5] P. Job, *Ann. Chim. (France)*, **9**, 113 (1928).
[6] J. H. Joe and A. L. Jones, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **16**, 111 (1944).
[7] A. E. Harvey and D. L. Manning, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4488 (1950).
[8] E. Asmus, *Z. analyt. Chem.*, **193**, 81 (1963).

EXPERIMENTAL

Reagents and equipment. M/10 and M/20 violuric acid *p.a.* (Fluka) and $LnCl_3$ solutions, obtained by solving Ln_2O_3 (Mathew and Johnson) in HCl, were used as standard solutions. Spectrophotometric determinations were carried out by means of the VSU-1 Zeiss-Jena spectrophotometer.

Reaction between Ln^{3+} and violuric acid. This reaction was spectrophotometrically investigated in the visible, in a 2 to 5 pH range. The upper limit of the pH range was determined by the occurrence of opalescence, followed by the precipitation of a yellow substance.

Figure 1 shows the absorption spectra of violuric acid and of its rare earth compound. It will be noted that the absorption of the reagent alone (λ max. = 540 mμ) is very small at the wavelength of the absorption maximum, 470 mμ, of the rare earth complex. In order to obtain a first indication on the ratio characterizing the complex formation, the absorption curves of $LnCl_3$: violuric acid mixtures containing metal in excess, resp. reagent in excess, were drawn. Equimolar solutions of 0.5×10^{-1} M were used, from which 10 ml $LnCl_3$ and 1 ml violuric acid resp. 1 ml $LnCl_3$ and 10 ml violuric acid were put in contact. The water served as reference solution in the first case ; in the second one, for an accurate measurement of the absorption spectrum of the formed compound, the absorption of the reagent was removed by introducing in the blank test a certain amount of violuric acid supposed to remain uncomplexed. It was consequently assumed that a compound would be formed in the ratio 1 : 1 or 1 : 2 (curves *c* and *d* in the figure). Thus, 9 ml violuric acid were added to the blank test in the first case and 8 ml in the second one. It may be seen from the figure that the absorption curves of the mixture containing metal in excess and of the mixture with reagent in excess, compensated in the reference solution by an amount of violuric acid corresponding to the 1 : 1 ratio, are similar.

With regard to the absorption curve of the mixture as compared to that of the blank test in which reagent was added up to a formation ratio, equal to 1 : 2, it shows an excess of violuric acid. From the figure it may be seen that the absorption at 400 mμ is stronger than that of other mixtures and the maximum is somewhat shifted towards the absorption range of the violuric acid. Graphs from figure 1 are related to $YbCl_3$: violuric acid system.

Figure 2 shows the tests made for the estimation of the optimum pH value for the compound formation. It was observed that in the range investigated only one kind of compound an be formed, and namely to pH values between 2.5 and 3.5. The increase in the absorption intensity by increasing the pH is also determined by a higher absorption of the reagent itself.

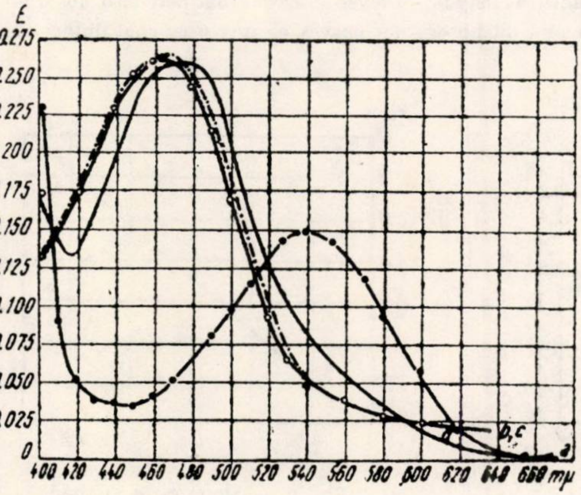
In order to determine the composition of the compound, if was finally operated at pH= 2.6, and 470 mμ wavelength by making use of the methods mentioned above.

The method of continuous variations applied on equimolar $LnCl_3$ solutions (Ln = La, Ce, Sm, Dy, Gd, Yb, Er, Pr in 1×10^{-1}, 0.5×10^{-1}, and 0.4×10^{-1} concentrations) as well as on some non-equimolar $LnCl_3$: violuric acid solutions (0.5×10^{-1} and 1 : 10^{-1} conc.) indicated the same 1 : 1 ratio as assumed from the absorption spectra measurements above described.

Figures 3 and 4 show a distinct maximum at 0.5 molar fraction corresponding to 1 : 1 ratio and at 0.66 molar fraction for non-equimolar solutions, which confirms once more the result of the studies on equimolar solutions.

The molar ratio method also indicates, although less strikingly the same 1 : 1 ratio (fig. 5).

Using the slope ratio method (fig. 6) only one straight line was obtained as expected, for the ratio 1 : 1. As we showed above, for the wavelength where determinations have been performed the reagent absorption is negligible and the metals — except praseodymium — do not absorb.



← Fig. 1. — Absorption curves for $YbCl_3$: violuric acid system

a, violuric acid ; *b*, $YbCl_3$: violuric acid = 10 : 1 ; *c*, $YbCl_3$: violuric acid = 1 : 10 (corresp. refer. 1 : 1) ; *d*, $YbCl_3$: violuric acid = 1 : 10 (corresp. refer 1 : 2).

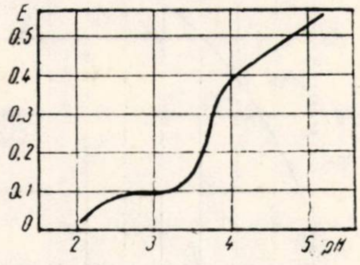
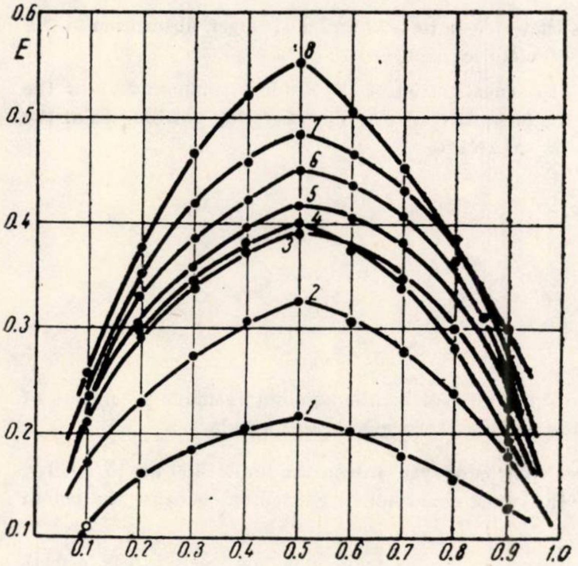


Fig. 2. — Variation of E *versus* pH for $DyCl_3$: violuric acid m/20 system.



← Fig. 3. — Job's method (equimolar solutions) $LnCl_3$: violuric acid M/20 : Me = *1*, Gd ; 2, La ; *3*, Sm ; *4*, Ce ; *5*, Er ; 6, Yb ; *7*, Dy ; *8*, Pr.

Fig. 4. — Job's method (non-equimolar solutions) $PrCl_3$ M/20 : violuric acid M/10.

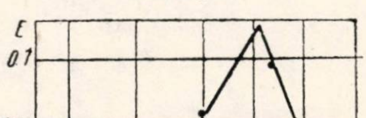


Figure 7 shows the results obtained by applying the isosbestic point method. Although this method is applied to coloured complexes which the components intensely absorb in the absorption range of the complex, we however obtained some interesting results. Solutions were prepared in the same way as for Job's method with the difference that the extinction modulus was not measured at a given wavelength, but for every mixture the whole absorption curve was plotted.

From the figure it may be seen that the absorption curves of mixtures containing 90 %—50 % violuric acid possess an isosbestic point. This point is not so clear and significant because in this case the method is less suitable. It may be however observed that here also absorption maxima occur for the 1 : 1 ratio and all absorption curves of mixtures containing an excess of reagent have the same shape as that of violuric acid and a stronger absorption in the proximity of the absorption maximum of violuric acid.

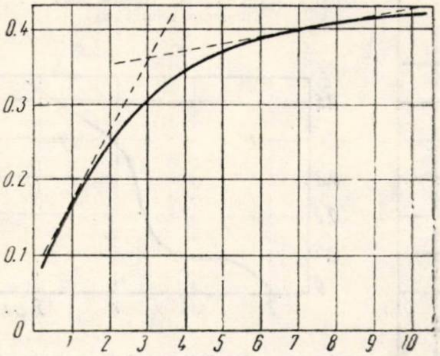


Fig. 5.— Molar ratio method 3 ml $LnCl_3$ + + x ml violuric acid.

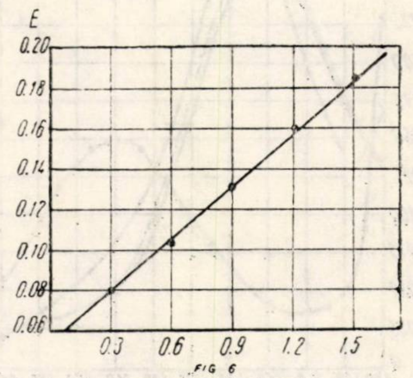
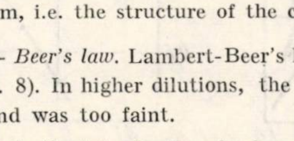
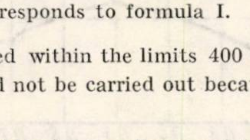


Fig. 6. — Slope ratio method.

All methods used for determining the constitution of the studied compound show the formation ratio 1 : 1 ; the compound has the formula $(LnV)^{2+}$. The chelating possibilities of the violuric acid are situated either at O(I) or at (NII).



I



II

It is very probable that in the case of the rare earths, the bonding is made by means of the oxygen atom, i.e. the structure of the complex corresponds to formula I.

Lambert - Beer's law. Lambert-Beer's law is obeyed within the limits 400 up to 4000 γ rare earths (fig. 8). In higher dilutions, the work could not be carried out because the colour of the compound was too faint.

As shown in the introduction, by increasing the pH value a yellow precipitate is formed. The filtration of this precipitate is however difficult since, being partially colloidal, it passes through the filter. On the other hand, the solubility of the violuric acid is rather low, so that it was not possible to obtain the solid substance in larger quantities. The tentative to take it out from a solution with pyridine leads to a better result. The analysis of the compound thus formed, corresponds to the same 1 : 1 ratio.

The study on the separation and composition of this solid compound is now in progress.

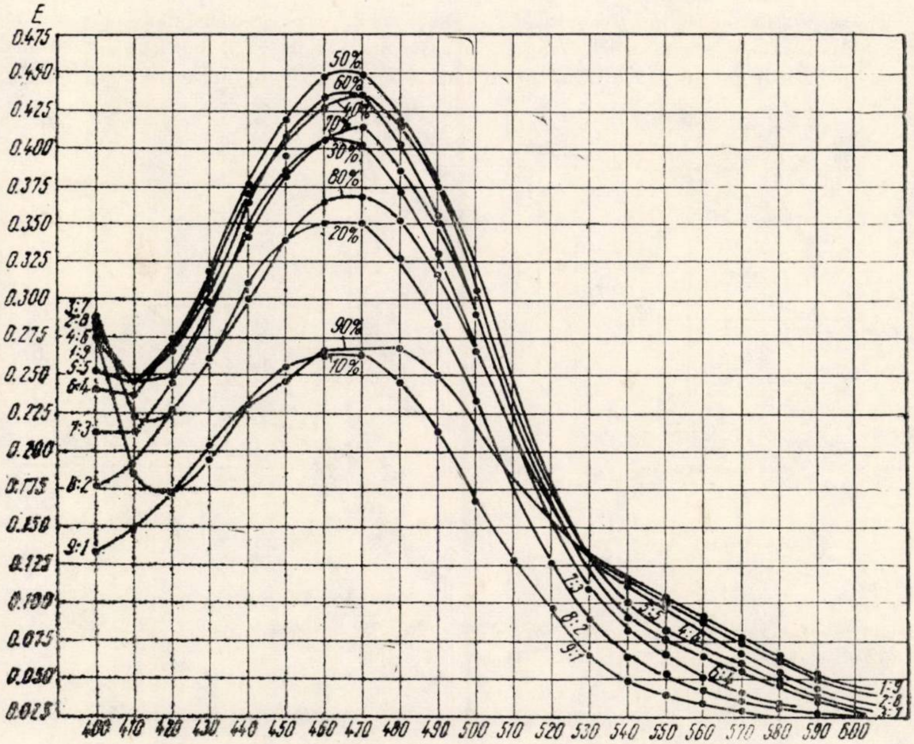


Fig. 7. — Isosbestic point method % = percents of violuric acid.

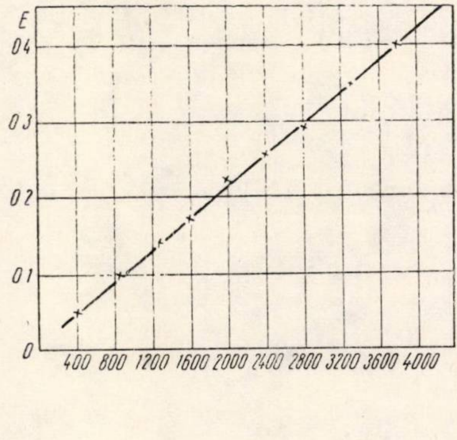


Fig. 8. — Lambert-Beer's law for $YbCl_3$-violuric acid system.

Revue Roumaine de Chimie, 11, 947–951 (1966)

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 953–960 (1966)

ÜBER VANADATE. X

KINETISCHE UNTERSUCHUNG DER „BRONZE I" – ($Me^{I}V^{IV}V_5^{V}O_{15}$)-BILDUNG IN DEN FESTKÖRPERREAKTIONEN ZWISCHEN V_2O_5 UND $Me^{I}VO_3$ (Me^{I} = Li, Na, K, Ag)

ILEANA LUKÁCS, CONSTANȚA STRUSIEVICI und C. LITEANU

aus dem Institut für Chemie der Akademie der Sozialistischen Republik Rumänien, Cluj

Eingegangen am 18. März 1966

Man hat die Reaktionen der „Bronze I"-Bildung in Pulvergemischen von V_2O_5 und $Me^{I}VO_3$ thermogravimetrisch untersucht und aus dem Gewichtsverlust auf den Reaktionsumsatz geschlossen. Die Gewichtsverlustisothermen wurden im Temperaturbereich von 450–550° aufgenommen. Da die erhaltenen Isothermen den Gesetzen der üblichsten Festkörperreaktionsmodelle nicht gehorchen, wurden die Aktivierungsenergien nach der Methode der Gleichwertsgeschwindigkeiten und der Gleichwertszeiten erhalten. Am Beginn der Reaktionen ergeben sich für Aktivierungsenergien die folgenden Werte: $22{,}9 \pm 5{,}4$ kcal (Ag) $< 27{,}8 \pm 2{,}3$ kcal (Na) $<$ $< 31{,}4 \pm 2{,}8$ kcal (K) $< 39{,}9 \pm 4{,}5$ kcal (Li). Die statistische Verarbeitung dieser Werte läßt die Differenzen zwischen den Aktivierungsenergien der untersuchten Systeme als essentielle betrachten.

Schon Prandl und Murschhauser[1] haben bemerkt, daß die „Bronze"-Bildung in den V_2O_5–$Me_2^{I}O$-Systemen im Falle von Systemen mit Natrium oder Silber leichter als im Falle von Systemen mit Lithium oder Kalium vor sich geht.

In Gemischen von V_2O_5–$Me^{I}VO_3$ bildet sich "Bronze I" nach folgender Reaktion[2,3,4]:

$$5V_2O_5 + 2Me^{I}VO_3 \longrightarrow 2Me^{I}V^{IV}V_5^{V}O_{15} + 1/2O_2 \qquad Me^{I} = \text{Li, Na, K, Ag.} \tag{1}$$

In der vorliegenden Arbeit wird der zeitliche Verlauf und die Temperaturabhängigkeit des Reaktionsumsatzes α im System (1) mit Hilfe der Messung des Gewichtsverlustes untersucht.

---

[1] U. Prandl und H. Murschhauser, *Z. anorg. allg. Chem.*, **56**, 173 (1908).

[2] A. D. Kelmers, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **23**, 279 (1961).

[3] J. Gendell, R. U. Cotts und M. I. Sienko, *J. Chem. Phys.*, **37**, 220 (1962).

[4] I. Lukács, C. Strusievici und C. Liteanu, *Z. anorg. allg. Chem.*, (im Druck).

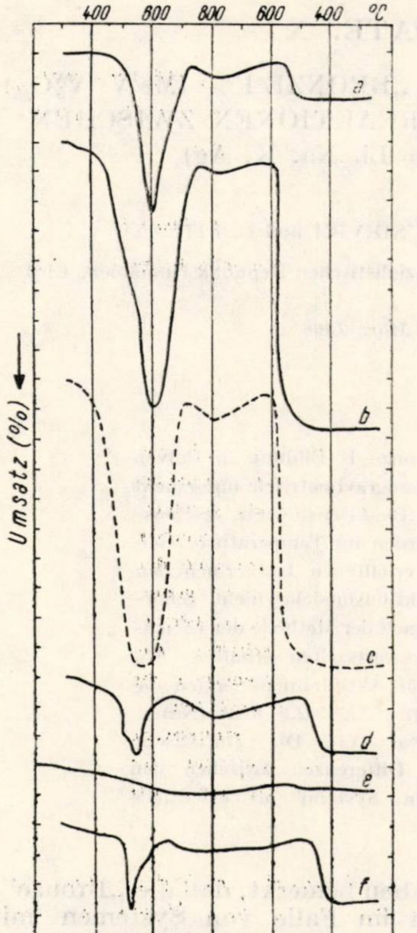


Abb. 1 — Thermogravimetrische Analyse der Systeme (1) : a — System mit Li ; b — System mit Na ; c — System mit Ag ; d — System mit K ; e — System mit Rb ; f — System mit Cs.

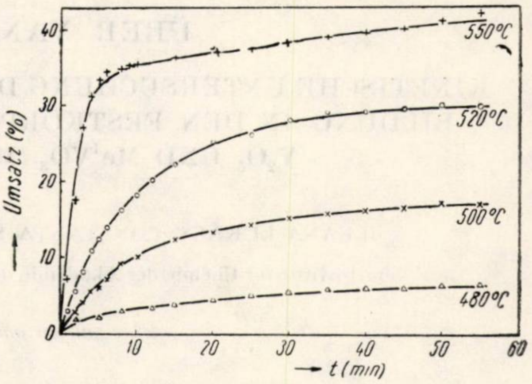


Abb. 2 — Abhängigkeit des Reaktionsumsatzes von der Reaktionszeit im System (1) mit Li.

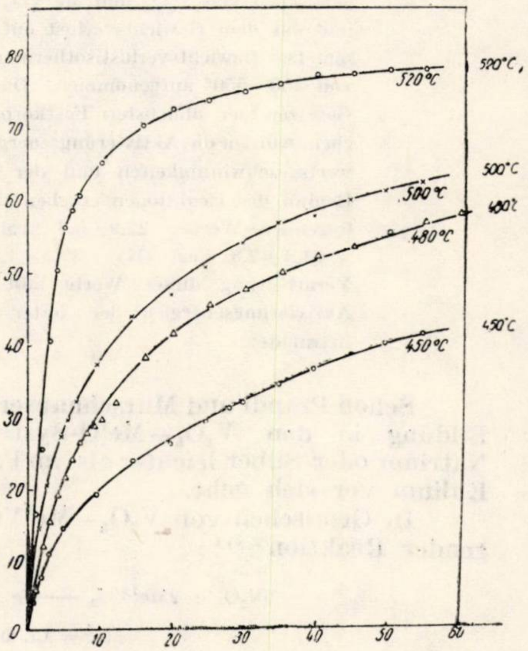


Abb. 3 — Abhängigkeit des Reaktionsumsatzes von der Reaktionszeit im System (1) mit Na.

Die thermogravimetrischen Kurven (Abb. 1) zeigen Gewichtsverlust bzw. Bronzebildung, beim Erwärmen im Bereich von 450–500°.

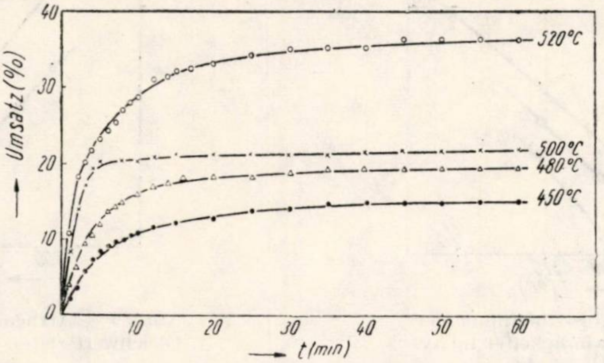


Abb. 4 – Abhängigkeit des Reaktionsumsatzes von der Reaktionszeit im System (1) mit K.

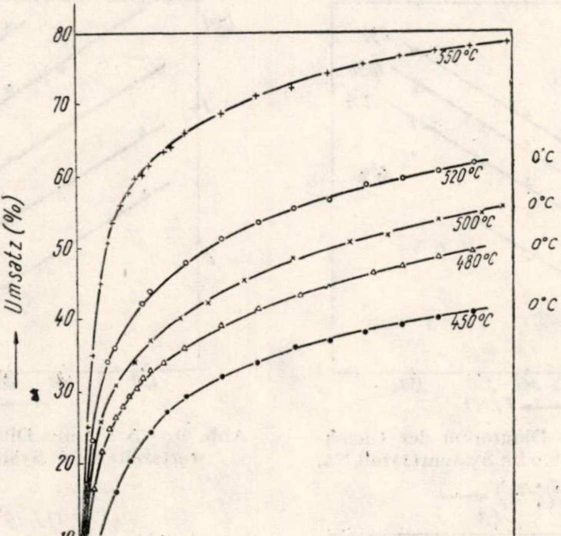


Abb. 5 – Abhängigkeit des Reaktionsumsatzes von der Reaktionszeit im System (1) mit Ag.

Deshalb wurden die Gewichtsverlustisothermen in diesem Temperaturbereich aufgenommen (Abb. 2–5). Im Fall der untersuchten Reaktionen (1), die üblichsten Festkörperreaktionsmodelle [5,6,7] können

---

[5] R. E. Carter, *J. Chem. Phys.*, **34**, 2010 (1961).

[6] A. A. Fotiev und B. V. Slobodin, *Zhur. priklad. Khim.*, **38**, 499 (1965).

[7] V. V. Pechikovski une A. F. Zvezdin, *Kinetica i Kataliz*, **5**, 424 (1964).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 953–960 (1966)

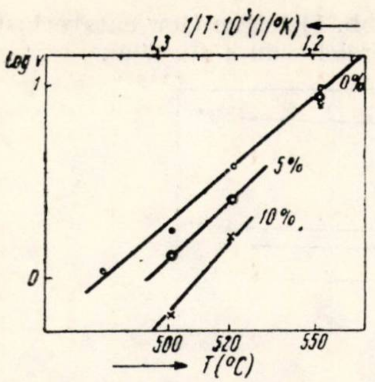


Abb. 6 – Arrhenius-Diagramm der Gleichwertsgeschwindigkeiten im System (1) mit Li.

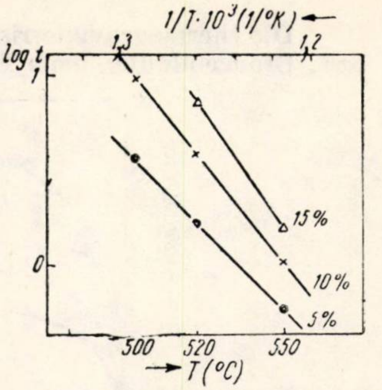


Abb. 7 – Arrhenius-Diagramm der Gleichwertszeiten im System (1) mit Li.

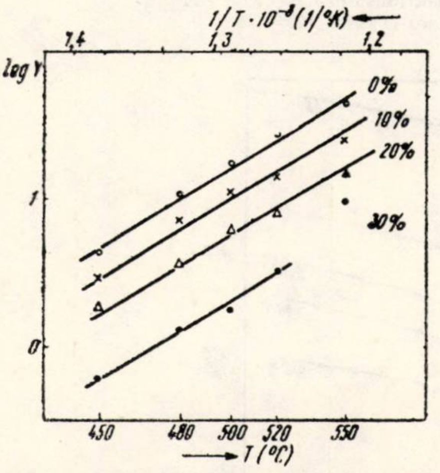


Abb. 8 – Arrhenius-Diagramm der Gleichwertsgeschwindigkeiten im System (1) mit Na.

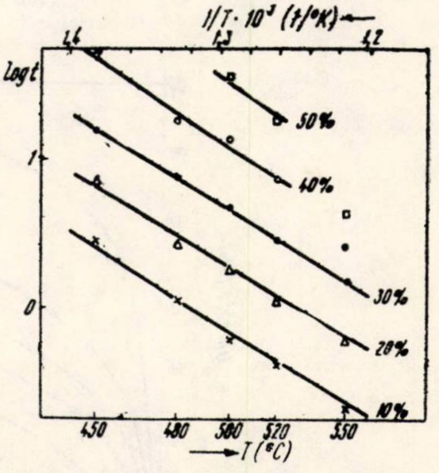


Abb. 9 – Arrhenius-Diagramm der Gleichwertszeiten im System (1) mit Na.

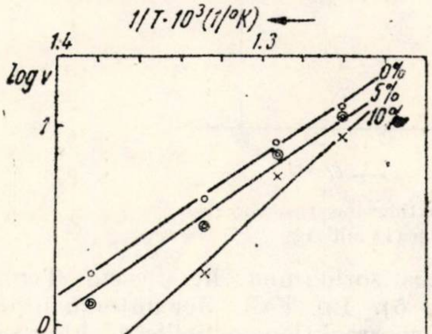


Abb. 10 – Arrhenius-Diagramm der Gleichwertsgeschwindigkeiten im System (1) mit K.

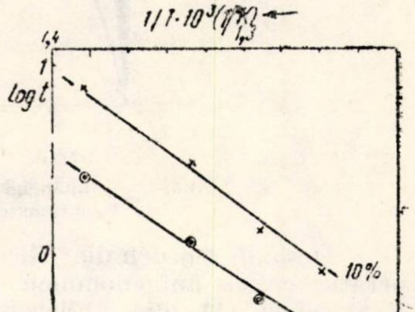


Abb. 11 – Arrhenius-Diagramm der Gleichwertszeiten im System (1) mit K.

den Verlauf der gemessenen Isothermen nicht wiedergeben; man erhält also die Aktivierungsenergien der untersuchten Reaktionen nach der Methode der Gleichwertsgeschwindigkeiten und der Gleichwertszeiten.[8] Trägt man die Logarithmen der Reaktionsgeschwindigkeiten v ($d\alpha/dt$) oder der Zeiten (t) gegen die reziproke absolute Temperatur ($1/T$) für Isothermenpunkte gleichen Umsatzes auf, so erhält man Gerade, deren Steigung E/R beträgt (Abb. 6–13). Die graphisch bestimmten Aktivierungsenergiewerte (E) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Es ist zu bemerken, daß die Aktivierungsenergie oberhalb eines bestimmten Umsatzbereiches wächst, besonders im Falle der Lithium- und Kalium-Systeme, was auf eine Veränderung bzw. Komplizierung des Reaktionsverlaufes schließen läßt.

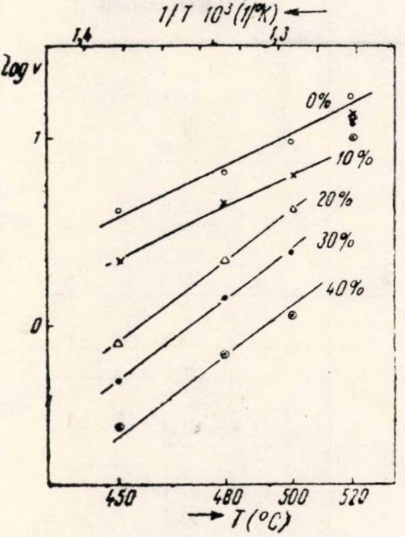


Abb. 12 – Arrhenius-Diagramm der Gleichwertsgeschwindigkeiten im System (1) mit Ag.

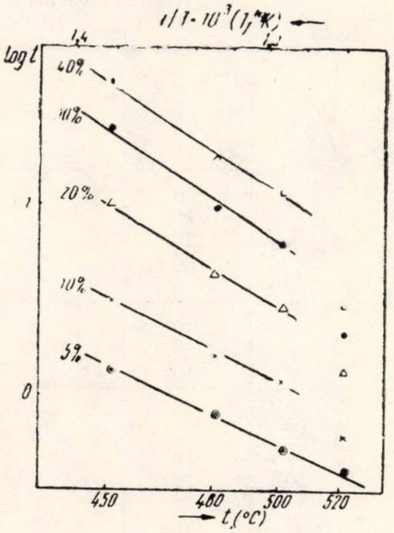


Abb. 13 – Arrhenius-Diagramm der Gleichwertszeiten im System (1) mit Ag.

Deswegen nehmen wir zum Vergleich der untersuchten Reaktionen, deren Anfangsaktivierungsenergien. Tabelle 2 erhält die Anfangsaktivierungsenergiewerte und ihren Fehlerbereich, Tabelle 3 – den statistischen Vergleich dieser Werte mit Hilfe des Kriteriums t (Student).

Die Anfangsaktivierungsenergien hat man mit Hilfe der Auswertung der Arrhenius-Diagramme der Gleichwertsgeschwindigkeiten am 0%-igen Umsatz nach der Methode der kleinsten Quadrate anhand der Formel

$$E = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

berechnet, wobei $x = 0{,}217.1/T$, $y = \log v$, $n =$ die Zahl der experimentellen Punkte.

---

[8] H. Kleykamp, G. M. Schwab und R. Sizmann, *Z. phys. Chem. Neue Folge*, **44**, 15 (1965).

Tabelle 1

Graphisch erhaltene Aktivierungsenergiewerte

Me^I	Umsatz %	E kcal nach der Methode der Gleichwertsgeschwindigkeiten	E kcal nach der Methode der Gleichwertszeiten
Li	0	39,7	—
	5	44,9	46,1
	10	53,7	56,8
	15	—	67,9
Na	0	27,6	—
	10	27,2	28,6
	20	26,7	28,8
	30	27,2	28,1
	40	34,5	29,9
K	0	31,3	—
	5	31,8	31,3
	10	43,3	35,0
Ag	0	22,6	—
	5	22,6	21,6
	10	22,3	22,3
	20	35,3	26,7
	30	35,3	31,1
	40	35,5	30,5

Tabelle 2

Anfangsaktivierungsenergiewerte und ihr Fehlerbereich

Me^I	Li	Na	K	Ag
E (kcal)	39,97	27,79	31,44	22,88
n—2	2	3	2	2
α	0,80			
$S_E \cdot t_{k,\alpha}$ (kcal)	4,49	2,30	2,82	5,44

Tabelle 3

Statistische Vergleichung der Anfangsaktivierungsenergiewerte

$Me^I_1 - Me^I_2$	$\lvert E_1 - E_2 \rvert$ kcal	$n_1 + n_2 - 4$	$t\sqrt{\varepsilon}$ kcal			
			$\alpha = 0{,}95$	0,90	0,85	0,80
Li — Na	12,18	5	6,84	5,36	4,50	3,93
Li — K	8,54	4	7,56	5,81	4,85	4,18
Li — Ag	17,11	4	10,41	7,99	6,67	5,75
Na — K	3,64	5	5,69	4,46	3,74	3,27
Na — Ag	4,92	5	7,52	5,89	4,94	4,32
K — Ag	8,56	4	9,01	6,92	5,78	4,97

Die Fehlerbreiten ergeben sich aus der statistischen Auswertung [9] der Daten mit Hilfe der Beziehung:

$$E_R = E \pm t_{k,\alpha} \cdot S_E \qquad S_E = \sqrt{\frac{s^2}{\left(\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}\right)}}$$

$$s^2(n-2) = \sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n} - \frac{\left(\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n}\right)^2}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}$$

$$k = n - 2$$

wo $t_{k,\alpha}$ — die Student-Veränderliche bedeutet und sowohl von der gewählten Sicherheit (α), als auch von der Anzahl der Freiheitsgrade (k) abhängt.

Die Wahrscheinlichkeit der Existenz der Differenzen zwischen den verschiedenen Aktivierungsenergiewerten ergibt sich aus der Beziehung:

$$E_1 \neq E_2 \text{ wenn } |E_1 - E_2| > t_{k,\alpha} \cdot \sqrt{\varepsilon}$$

$$k = n_1 + n_2 - 4$$

$$\varepsilon = s^2 \left(\frac{1}{\sum x_1^2 - \bar{x}_1 \sum x_1} + \frac{1}{\sum x_2^2 - \bar{x}_2 \sum x_2} \right)$$

$$s^2 = \frac{S_1 + S_2}{n_1 + n_2 - 4}$$

$$S_1 = \sum y_1^2 - \frac{(\sum y_1)^2}{n_1} - \frac{(\sum x_1 y_1 - \bar{x}_1 \sum y_1)^2}{\sum x_1^2 - \bar{x}_1 \sum x_1}$$

$$S_2 = \sum y_2^2 - \frac{(\sum y_2)^2}{n_2} - \frac{(\sum x_2 y_2 - \bar{x}_2 \sum y_2)^2}{\sum x_2^2 - \bar{x}_2 \sum x_2}$$

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, ergeben sich Differenzen, mit ziemlich großen Sicherheiten (0,85—0,95), zwischen den Anfangsaktivierungsenergien. Die Aktivierungsenergien steigen in der Reihe

$$\text{Ag} < \text{Na} < \text{K} < \text{Li}.$$

Diese Tatsache bestätigt quantitativ den Unterschied in der Bronzebildungsfähigkeit der untersuchten Systeme.

---

[9] W. I. YOUDEN, „Statistical Methods for Chemists", N. Y., John Wiley a. Sons Inc., 1955, S. 42, 44.

Revue Roumaine de Chimie, 11, 953–960 (1966)

EXPERIMENTELLES

Als Ausgangsstoffe hat man V_2O_5 *p.a.* und von uns synthetisierte Vanadate $Me^{I}VO_3$ (aus wäßrigen Lösungen von NH_4VO_3 und dem entsprechenden Karbonat — Li, Na, K — oder Nitrat — Ag) verwendet.

Aus den Reaktanten hat man nach Trocknen bei 300° stöchiometrische Gemische eingewogen und diese möglichst homogen vermischt. Die Korngröße der Pulvergemische war unterhalb 25 mμ.

Zur Bestimmung des Reaktionsumsatzes (aus dem Gewichtverluste), diente eine Thermowaage (Meßgenauigkeit von $\pm 0{,}2$ mg, Temperaturkonstanz von $\pm 3°$).

Am Anfang der Einzelmessungen das Gewicht der Pulvermischungen war etwa 0,7—0,8 g. Von der Isothermenaufnahme hat man die Probe noch einmal bei 300° getrocknet. Jede Isotherme hat man wenigstens zweimal wiederholt.

Die in den Rechnungen benützten α-t Paare hat man aus den durch die experimentelle Punkte gezeichneten Kurven erhalten.

Die $d\alpha/dt$ Werte hat man mit Hilfe der Methode der Normalen und Methode der Sekanten bestimmt.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 961–964 (1966)

^{35}S-LABELLING OF TEBESONE I (*para*-ACETYLAMINOBENZALDEHYDE THIOSEMICARBAZONE), THIOUREA AND PHENYLTHIOUREA BY ISOTOPIC EXCHANGE

C. CHIOTAN and I. ZAMFIR

Institute for Atomic Physics, Bucharest, Academy of the
Socialist Republic of Romania

Received January 28, 1966

The labelling of tebesone I (*para*-acetylaminobenzaldehyde thiosemicarbazone), thiourea and phenylthiourea, was performed by means of isotopic exchange in molten state, using elementary ^{35}S. The exchange yields were 94%, 100% and 71%, respectively. The paper chromatographic analysis proved the purity of the labelled products. The used methods are more convenient than those found in literature.

In a previous work,[1] we reported the results on the labelling of two organic substances (amidazine and tebesone I) with elementary ^{35}S, dissolved in organic solvents, by means of isotopic exchange.

Owing to the difficulty of finding a common solvent with a high enough boiling point, both for the elementary sulphur and the substance to be labelled, we have tried the labelling with a simpler method, i.e. in molten state. This is not a new method, since it was used before for the labelling of other substances.[2-4] By using this method, the substance and the radioactive sulphur were mixed together and the mixture was then sealed in glass vials under vacuum or in nitrogen atmosphere.

The sulphur can be used in solid state or dissolved in solvents (CS_2 or C_2HCl_3) which are evaporated after mixing. The vials containing the mixture were heated at convenient temperatures to obtain the molten state.

After the thermal treatment, the labelled substance was separated from the mixture, by using convenient solvents, then purified by successive recrystallizations, analysed and its radioactivity measured.

By using this method we have labelled the tebesone (*para*-acetylaminobenzaldehyde thiosemicarbazone (TB_1)), the thiourea (thiocarbamide) and the phenylthiourea (phenylthiocarbamide).

---

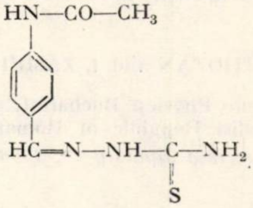
[1] C. Chiotan, I. Zamfir and L.I. Ciplea, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 195 (1964).

[2] E. N. Gurianova, *Zhur. obshchei Khim.*, **28**, *1*, 67 (1954).

[3] E. N. Gurianova, "Sbornik Trudov Sesii Akad. Nauk SSSR po Mirnomu Ispolzovaniu Atomnoi Energii", O.H.N.M., 1955.

[4] E. N. Gurianova and V. N. Vasilieva, *Zhur. fiz. Khim.*, **28**, 60 (1954).

Tebesone (TB_1) labelling. The *p*-acetylaminobenzaldehyde thiosemicarbazone (thiacetazone) was labelled with ^{35}S, by means of isotopic exchange in a previous work [1] in glacial acetic acid medium, at temperatures of 94° and 118.2°. The obtained yields were small and the labelled product not pure, due to the TB_1 decomposition during labelling operations.



By trying the labelling in molten state at different temperatures and for different heating periods, we obtained the results showed in table 1, in which every result represents the mean of two experiments.

As it can be seen in table 1, in the first four experiments we have used relatively large quantities of elementary carrier sulphur (in ratio 1 : 1, to TB_1) to get a homogeneous molten state at temperatures as low as possible.

Homogeneous molten states were obtained only at 200°. (The TB_1 melting point is 207°).

The exchange yields obtained under these conditions have been satisfactory, but the specific radioactivities too low.

For this reason the fifth experiment was done on a mixture, containing the sulphur in a ratio 0.3/1 to the organic compound.

Working under these conditions, we obtained an exchange yield of 94% and a higher specific radioactivity, even after an hour heating.

The chemical purity of the labelled TB_1 was checked by determining the melting point and by paper chromatography.

Thiourea labelling. This compound $(NH_2)_2\,C = S$ was labelled both by means of syntheses [5–8] and isotopic exchange, with elementary radioactive sulphur in a solvent mixture. [2,9,10].

The thiourea labelling in molten state, with radioactive elementary sulphur, after the technique described above, gave the results from table 2.

In table 2 one can see, that the best conditions for labelling are obtained, by heating the mixture of ^{35}S and thiourea in a ratio 1/8, during 8 hours at 160°, the exchange yield being 100% and the chemical yield 60%.

At lower temperatures, we did not obtain any molten state.

---

[5] H. Simion and G. Apel, *Z. Naturforsch*, **11b**, 693 (1956).

[6] V. I. Maimind, M. N. Schukina and V. F. Zhukova, *Zhur. obshchei Khim.*, **22**, 1234 (1952).

[7] C. W. Bills and A. R. Ronzio, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 5510 (1950).

[8] A. Murray and D. L. Williams, "Org. Syntheses with Isotopes", part II, Ed. Interscience Co., New-York, 1958, p. 1942.

[9] I. I. Kukhtenko and G. P. Mikluhin, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **100**, 921 (1955).

[10] G. A. Anorova and V. P. Siskov, Symposium, Prague, 1962.

Table 1

Results of the TB_1 labelling

No.	TB_1 mg.	^{35}S elemental		T °C	t h	Labelled TB_1 obtained		Specific radioactivity of the ^{35}S in TB_1 µCi/mg		Yield %	
		mg	µCi			mg	µCi	Theoretical	Obtained	Chemical	Isotopic exchange
1	200	200	348	130	3	159	23	1.53	1.07	79.6	70
2	200	200	348	150	3	159	28	1.53	1.30	79.6	84
3	200	200	414	165	3	159	38	1.82	1.73	79.6	95
4	200	200	266	180	3	140	24	1.17	1.10	70.0	94
5	100	30	266	200	1	80	63	6.12	5.75	80.0	94

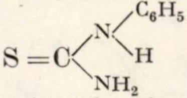
Table 2

Results of the thiourea labelling

No.	T.U.	^{35}S elemental		T °C	t h	Labelled T.U.		Specific radioactivity of the ^{35}S in T.U.		Yield %	
		mg	µCi			mg	µCi	µCi/mg Theoretical	µCi/mg Obtained	Chemical	Isotopic exchange
1	200	100	241	120	1	160	13	1.30	0.19	80	14.5
2	200	100	241	120	2	160	14	1.30	0.21	80	16.1
3	200	100	241	120	4	160	21	1.30	0.31	80	23.8
4	200	100	241	120	8	160	30	1.30	0.44	80	33.8
5	200	25	304	140	8	160	71	2.78	1.41	60	50.5
6	200	25	304	160	4	110	98	2.78	2.12	55	76.0
7	200	25	304	160	6	110	108	2.78	2.34	55	84.0
8	200	25	304	160	8	110	143	2.78	2.82	60	100.0

The analysis and the melting point (180—182°) proved the purity of the labelled product.

Phenylthiourea labelling (*phenylthiocarbamide*). Phenylthiourea



$S=C(N(C_6H_5)H)NH_2$

was labelled with elementary radioactive sulphur-35, by using the isotopic exchange, in organic solvent medium. [2,10]

The experiments that we have done for labelling with elementary ^{35}S (added in quantities of tens milligrams) gave no results, since by melting a brown compound is formed, whose composition was not determined (probably a sulphur dyestuff is formed).

For this reason, for labelling, a very diluted solution of ^{35}S in CS_2 was used, in a ratio 0.2 mg sulphur to 200 mg phenylthiourea.

After removing the solvent, the phenylthiourea together with this small amount of sulphur, were melted at 150°. The results are shown in table 3.

Here is seen that the best heating time is 15 hours. A more prolonged heating time leads to a partial decomposition of the product. The best exchange yield was 71% but the chemical yield, only 50%.

The product was analysed and its radioactivity measured.

Table 3

Results of the phenylthiourea labelling

No.	Phenylthiourea	^{35}S	T	t	Labelled phenylthiourea		Specific radioactivity of the ^{35}S in phenylthiourea μCi/mg		Yield %	
	mg	μCi	°C	h	mg	μCi	Theoretical	Obtained	Chemical	Isotopic exchange
1	200	134	150	3	100	27	3.18	1.3	50	40
2	200	268	150	6	100	63	6.36	3.0	50	47
3	200	423	150	10	100	135	10.07	6.4	50	63
4	200	423	150	15	100	152	10.07	7.2	50	71
5	200	423	150	18	100	136	10.07	6.4	50	63

EXPERIMENTAL

After labelling the vials were opened and the mixtures washed repeatedly with CS_2 for removing the elementary sulphur and then the remained labelled substance recrystallized.

The recrystallization was done by using hot glacial acid, and ethyl alcohol for tebesone, ethyl alcohol for thiourea, and water for phenylthiourea.

The analyses were performed by paper chromatography using the folowing solvent mixtures :

For TB_1. Water saturated sec. butyl alcohol, that gave the Rf = 0.8, using Whatmann 1 paper.

For thiourea. With Whatmann 1 paper. 1. — Benzene, ethanol (2 : 1) in ammonium hydroxide medium, Rf = 0.44.[11]

With Schleicher Schüll 2040 B paper. 2. — Water saturated n-amyl alcohol, Rf = 0.7.

3. — t-Butyl alcohol, water and formic acid (7 : 2 : 1), Rf = 0.54.

4. — Sec. Butyl alcohol, water and acetic acid (4 : 5 : 1) Rf = 0.8 .[12]

The thiourea was also analysed by paper electrophoresis using Whatmann 1 paper and a mixture of natrium phosphate and citric acid, at pH = 5.00 : the whole radioactivity was situated at 2–3.2 cm from the startpoint.

For phenylthiourea. 1. Benzene, ethyl alcohol (2 : 1) in ammonium hydroxide medium, Rf = 0.9.

2. Water saturated chloroform, [13,14], Rf = 0.85.

---

[11] F. Reinhardt, *Mikrochim. Acta*, **219** (1954).

[12] V. Horak, *Chem. listy*, **48**, 1416 (1954).

[13] A. Kjaer and K. Rubinstein, *Nature*, **171**, 840 (1953).

[14] A. Kjaer and K. Rubinstein, *Acta Chem. Scand.*, **7**, 528 (1953).

Revue Roumaine de Chimie, 11, 965–973 (1966)

POLYMERS WITH REACTIVE GROUPS. I

POTENTIOMETRIC TITRATION OF THE COPOLYMERS ACRYLIC ACID-N-VINYL-2-PYRROLIDONE

M. DIMA, I. SCONDAC and ADELHEID ROMAN

Institute of Macromolecular Chemistry "P. Poni", Jassy

Received February 7, 1966

The pK and n constants of the modified Henderson-Hasselbach equation, as well as Spencer's pK * constant were determined by means of the potentiometric titration curves of the copolymers acrylic acid-N-vinyl-2-pyrrolidone (AA–VP). Empirical relationships between the structure of the AA–VP copolymers and the constant pK, n and pK * have been established. It has been noted that the conformational transitions of the helix-coil type met with polyacrylic, polymethacrylic and poly-L-glutamic acids do not take place in the case of the copolymers AA–VP.

In the field of polymer chemistry a series of papers have recently appeared on polymers with functional reactive groups ($-COOH$, $-COX$, $-SO_3H$, $-O-SO_3H$, $-SO_2X$, $-O-P(OH)_2$, $-NH_{3-n}R_n$, $-NH-NH_2$, $=C=O$, $-CHO$, etc.) mostly due to Kern.[1] These polymers have opened new prospects in the field of chemical reactions on polymers, i.e. synthesis of polymers with a physiological action, polymeric dyes, etc.

In the present paper, which is part of a series having as final aim the obtention of polymers with a medical action, we studied some polymers with carboxylic groups of the type acrylic acid-N-vinyl-2-pyrrolidone (AA–VP) synthetized according to the method described by Uelzmann.[2]

As the data needed for the obtention of these medical polymers do not exist in literature, we have thought to characterize them through potentiometric titration.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The potentiometric titration curves of the AA–VP polymers with different contents of acrylic acid structural units (X, % mole, table 1) and at ionic strengths of 0.00, 0.01 and 0.10 M KCl are presented in figures 1 and 2. The AA–VP curves have the same shape as those of polyacrylic acid (PAA) given by Gregor[3] and Ptitsyn.[4]

---

[1] W. Kern and R. C. Schulz, *Angew. Chem.*, **5**, 153 (1957).

[2] H. Uelzmann, *J. Polymer Sci.*, **33**, 377 (1958).

[3] H. P. Gregor and M. Frederick, *J. Polymer Sci.*, **23**, 451 (1957).

[4] T. N. Nekrasova, E. V. Anufrieva, A. M. Eliasievich and O. B. Ptitsyn, *Vysokomol. Soedineniya*, **5**, 313 (1965).

Experimental results for each titration curve (figs. 3 and 4) can be fairly well described by the Henderson-Hasselbach[5] empiric equation modified for the field $0.3 < \alpha < 0.7$:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{pK}_a - n \log [(1 - \alpha)/\alpha] \tag{1}$$

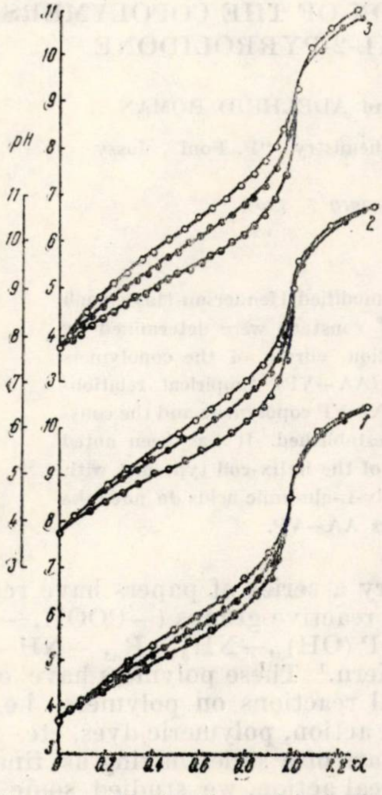


Fig. 1. — pH function of ionization degree α for copolymers AA—VP: (1) AA—VP—23; (2) AA—VP—31; AA—VP—41.

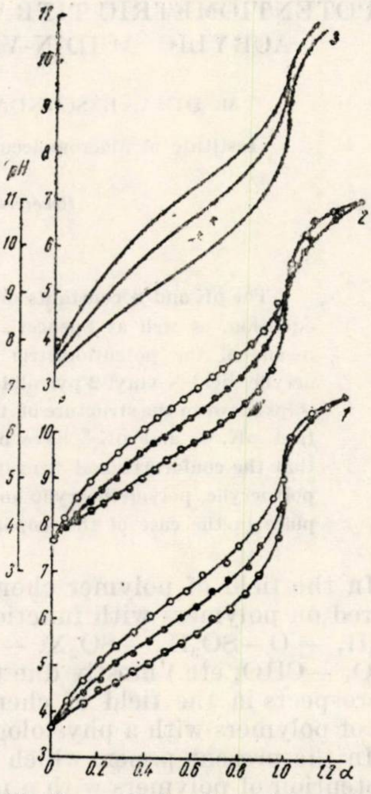


Fig. 2. — pH function of ionization degree α for copolymers AA—VP: (1) AA—VP—54; (2) AA—VP—67; PAA[3].

in which pK_a is the logarithm of the reciprocal apparent ionization constant K_a, n, a constant, and α is the degree of ionization *.

Parameters of the Henderson-Hasselbach equation for AA—VP polymers are given in table 1. Our data have shown the existence of certain linear relationships between n and pK_a at a given ionic strength μ (fig. 5) expressed by equations (2—4):

$$\mu = 0.00 \qquad n = 0.540 \ \mathrm{pK}_a - 1.21 \tag{2}$$

$$\mu = 0.01 \qquad n = 0.646 \ \mathrm{pK}_a - 1.78 \tag{3}$$

$$\mu = 0.10 \qquad n = 0.950 \ \mathrm{pK}_a - 3.27 \tag{4}$$

---

*) For $\alpha > 0.1$ the degree of ionization becomes numerically equal to the degree of neutralization, determined through the amount of added hydroxide.

[5] A. Katschalsky and P. Spotnik, *J. Polymer Sci.*, 2, 432 (1947).

We have tried to establish empirical relationships between the Henderson-Hasselbach parameters and the structure (the number of

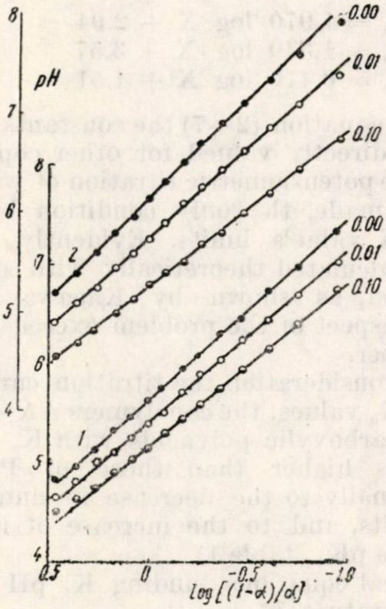


Fig. 3. — pH function of $-\log[(1-\alpha)/\alpha]$ for copolymers AA—VP: (1) AA—VP—23; (2) AA—VP—41.

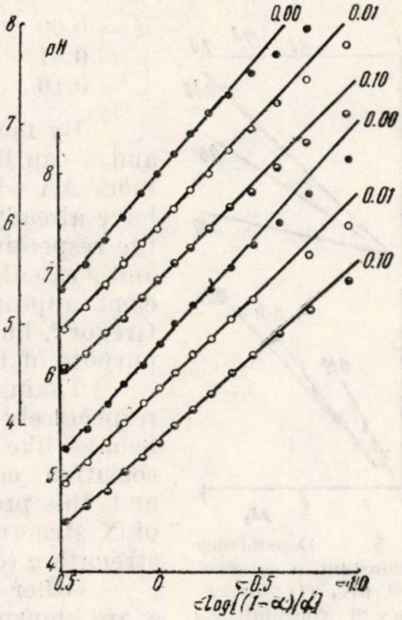


Fig. 4. — pH function of $-\log[(1-\alpha)/\alpha]$ for copolymers AA—VP: (1) AA—VP—54; (2) AA—VP—67.

Table 1

The pK_a, *n* and pK^* sizes of the copolymers acrylic acid-N-vinyl-2-pyrrolidone at different ionic strength

Type of copolymer	Structure units acrylic acid X% mol	Concentration of M KCl salt	pK_a	*n*	pK^*	pK^* average
		0.00	5.64	1.84	3.06	
AA—VP—23	23	0.01	5.42	1.72	3.15	3.13
		0.10	5.17	1.63	3.17	
		0.00	5.85	1.95	3.00	
AA—VP—31	31	0.01	5.60	1.84	3.04	3.05
		0.10	5.17	1.66	3.11	
		0.00	6.16	2.12	2.90	
AA—VP—41	41	0.01	5.76	1.93	2.98	2.99
		0.10	5.28	1.70	3.10	
		0.00	6.30	2.25	2.80	
AA—VP—54	54	0.01	5.85	1.98	2.95	2.90
		0.10	5.30	1.90	2.97	
		0.00	6.50	2.32	2.80	
AA—VP—67	67	0.01	5.98	2.12	2.82	2.84
		0.10	5.44	1.91	2.85	
PAA		0.00	6.27	2.26	3.00	
Gregor (3)	100	0.01	6.14	6.14	2.65	2.74
		0.10	5.35	2.07	2.58	

structural acrylic units X, % mole) of copolymers AA—VP, at different ionic strengths (fig. 5).

$$\mu = 0.00 \qquad pK_a = 1.970 \log X + 2.94 \qquad (5)$$
$$\mu = 0.01 \qquad pK_a = 1.340 \log X + 3.57 \qquad (6)$$
$$\mu = 0.10 \qquad pK_a = 0.470 \log X + 4.51 \qquad (7)$$

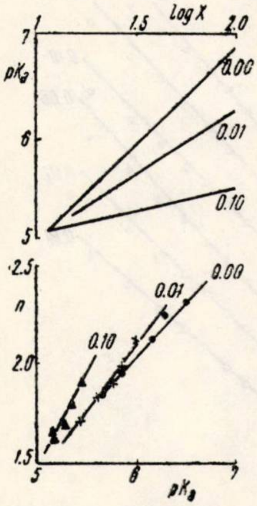


Fig. 5. — Dependency of constant n on constant pK_a (1): dependency of constant pK_a on log X (2)

By means of equation (2—7) the constants pK_a and n can be also directly valued for other copolymers AA—VP, the potentiometric titration of which have already been made, the only condition being the respecting of X value's limits. Evidently pK_a and n can also be calculated theoretically with sufficient approximation, as shown by Kagawa and Gregor[6], but this aspect of the problem exceeds the purpose of this paper.

Taking into consideration the titration curves, respectively the pK_a values, the copolymers AA—VP behave like monocarboxylic polyacids with K_a dissociation constants higher than those of PAA, and this proportionally to the decrease in number of X structural units, and to the increase of ionic strength μ (compare pK_a, table 1).

Other empirical equations binding K, pH and α are known in literature.[7,8].

Recently Spencer[9] has shown that between pK_a, pK_s and pK, (pK being, for a polycarboxylic acid, a characteristic constant, insensible to variations of ionic strength and concentration of the polymer) there exists a relationship given by the formula (8)

$$n\, pK^* = pK_a = pK_s. \qquad (8)$$

The dependency of pK^* on pK_a, in which pK^* is the common point of the family of extended curves given by the Henderson-Hasselbach[10] equation is shown in figures 6 — 7 for the copolymers AA—VP. By expressing the data of the potentiometric titrations in pH/n *versus*- log $[(1-\alpha)/\alpha]$ the family of curves is reduced to a single curve which is practically independent of the ionic strength. Spencer's[8] interpretation of this aspect, namely that the rate of the ionic strength makes the screening of the carboxylic groups grow in regard of the electric field effects of the ionized carboxylic groups, is confirmed by our experimental data (table 1) referring to copolymers AA—VP.

In the case of the copolymers AA—VP, as could be expected, the rate pK^* is constant for each copolymer. The dependency of pK^* (average) on X, in accordance with equation (9) is shown in figure 8.

$$pK^* = 4.54/(1 + 0.328 \log X) \qquad (9)$$

[6] I. Kagawa and H. P. Gregor, *J. Polymer Sci.*, **23**, 477 (1957).

[7] W. Kern, *Z. Phys. Chem.* (*Leipzig*), **A 181**, 249 (1938).

[8] I. Kagawa and K. Tsumura, *J. Polymer Sci.*, **7**, 89 (1951).

[9] H. G. Spencer, *J. Polymer Sci.*, **56**, S 25 (1962).

[10] A. Katschalsky, N. Shawit and H. Eisenberg, *J. Polymer Sci.*, **13**, 69 (1954).

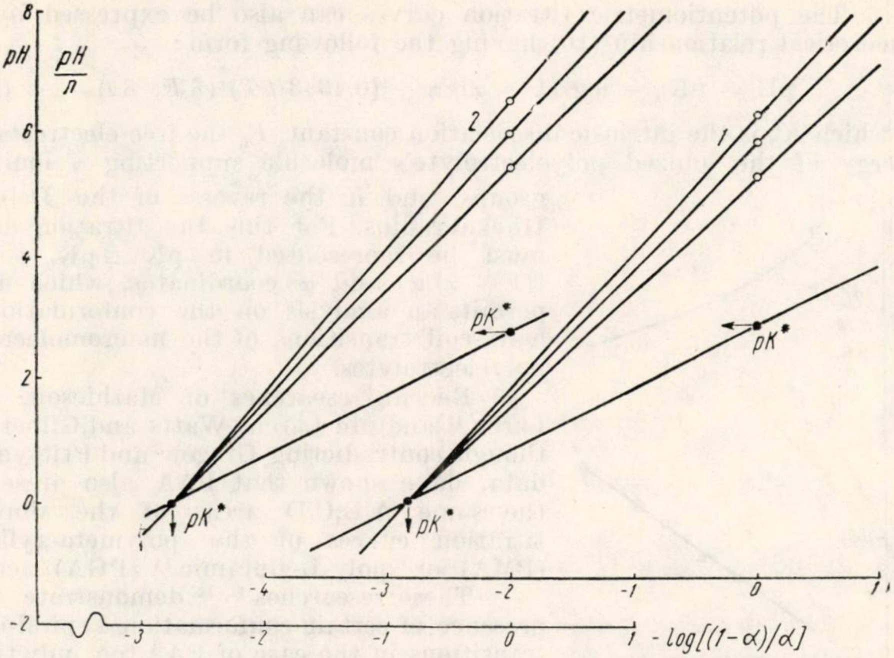


Fig. 6. — Extension of titration curves according to the modified Henderson-Hasselbach [1] equation of copolymers AA—VP: (1) AA—VP—23; (2) AA—VP—41.

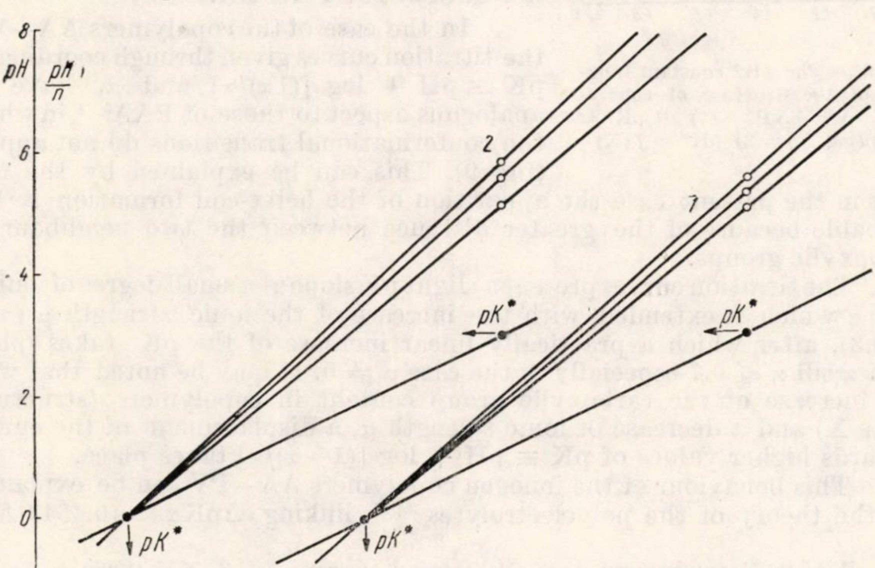


Fig. 7. — Extension of titration curves according to the modified Henderson-Hasselbach [1] equation of copolymers AA—VP: (1) AA—VP—54; (2) AA—VP—67.

The potentiometric titration curves can also be expressed by a theoretical relationship (10) having the following form :

$$\mathrm{pH} = \mathrm{pK}_0 - \log\,(1 - \alpha)/\,\alpha + (0.4343/kT)\ (\delta\, F_e\ \delta\nu)_K \qquad (10)$$

in which K_0 is the intrinsic dissociation constant, F_0 the free electrostatic energy of the ionized polyelectrolyte's molecule supporting ν ionized groups, and K the reverse of the Debye-Hückel radius. For this the titration data must be represented in $\mathrm{pK} \equiv \mathrm{pK}_0 + \log\,[(1 - \alpha)/\alpha]$ and α coordinates, which also permits an analysis on the conformational helix-coil transitions of the macromolecular polyelectrolytes.

Recent researches of Mathieson, Mc Laren[11] and Mc Laren, Watts and Gilbert,[12] though contradicting Gregor[3] and Ptitsyn's[4] data, have shown that PAA also presents the same A,B,C,D areas of the similar titration curves of the polymetacrylic[13] (PMA) or poly-L-glutamic[14] (PGA) acids.

These researches[11, 12] demonstrate the presence of certain conformational spiral-coil transitions in the case of PAA too, only that in this case the transition is greatly reduced in regard of PMA or PGA.

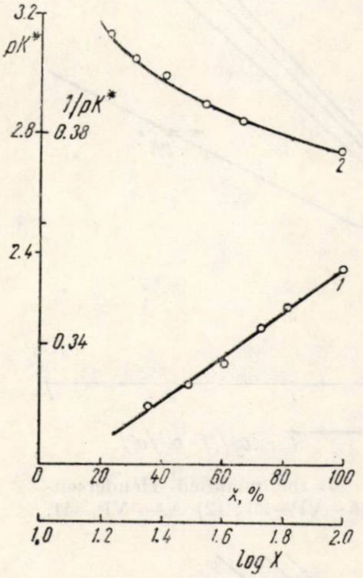


Fig. 8. — The pK* constant function of the structure of copolymers AA — VP : (1) $1/\mathrm{pK}^* = f(\log \mathrm{X})$; (2) $\mathrm{pK}^* = f(\mathrm{X})$

In the case of the copolymers AA—VP, the titration curves given through coordinates $\mathrm{pK} \equiv \mathrm{pH} + \log\,[(1\alpha)/\alpha]$ and α, have an analogous aspect to those of PAA[3, 4] in which the conformational transitions do not appear (fig. 9). This can be explained by the fact that in the present case the apparition of the helix-coil formation is less probable because of the greater distance between the two neighbouring carboxylic groups.

The titration curves present a slight pK slope at a small degree of ionization α which is extended with the increase of the ionic strength μ ($\alpha < 0.3$), after which a practically linear increase of the pK takes place with α till $\alpha \leqslant 0.7$ especially in the case $\mu \neq 0$. It may be noted that with the increase of the carboxylic group content in copolymers (structural units X) and a decrease of ionic strength μ, a displacement of the curves towards higher values of $\mathrm{pK} \equiv \mathrm{pH} + \log\,[(1-\alpha)/\alpha]$ takes place.

This behaviour of the ionogen copolymers AA—PV can be explained by the theory of the polyelectrolytes[15, 16] linking $\Delta\mathrm{pK}\alpha = (0.4343/KT)$

---

[11] A. R. Mathieson and J. W. McLaren, *J. Polymer Sci*, **3**, 2555 (1965).

[12] J.W.McLaren, J. D. Watts and A. Gilbert, *J. Polymer Sci.*, Preprint N° **230**, Symposium, Prague (1965).

[13] M. Mandel and J. C. Leyte, *J. Polymer Sci.*, **50**, 832 (1962).

[14] M. Nagasawa and A. Holzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 538 (1964).

[15] L. Kotin and M. Nagasawa, *J. Chem. Phys.*, **36**, 873 (1962).

[16] Z. Alexandrowicz and A. Katchalsky, *J. Polymer Sci.*, **A 1**, 3231 (1963).

$(\delta F_e/\delta \nu)_K$ to the change of the free electrostatic energy at the formation and reconstruction of the macromolecular polyelectrolyte's ionic shell, depending thus on the charges density and the thickness of the cylinder. According to this theory $\Delta pK\alpha$ varies practically in a linear way with α, for not so small fields of α and μ, this being in agreement with our experimental data.

The removal of the first proton from the neutral molecule is adequately rendered by the intrinsic dissociation constant pK_0 of an individual carboxylic group, as determined by the inductive influences of the surrounding groups. Further successive removals of the protons are more and more difficult owing to the field established by the carboxylic ionized groups. The hydrogen to carboxyl bonds make the titration of a bridge bound carboxyl group to titrate at a higher value of the pK_0 than that of an unbound one, according to the relation (11) established by Mathieson and Mc Laren [11] :

$$pK_{0.\,H} = pK_0 + \log\ (1 + \theta_H/\theta) \qquad (11)$$

in which θ_H and θ are the fraction of the undissociated carboxylic groups, bound and unbound by hydrogen bridges.

In the case of the present copolymers, in which the possibility of hydrogen bonds of the carboxyl type is greatly reduced because of the distance of two neighbouring carboxylic groups, the pK_a constant must be smaller for a smaller X (table 1). It is possible for hydrogen bonds of the $-COOH\ldots OC-N-$ to appear between the acrylic units and N-vinyl-2-pyrrolidone, [17] as obtained in the case of interaction between acrylic acid and poly-N-vinyl-2-pyrrolidone [18], but these bonds are probably too weak to appear in the titration curves.

The growth of the ionic strength μ increases the screening of the carboxylic groups by the ionized carboxylic groups, which leads to a decrease in size of $\Delta pK\alpha$, namely $\Delta\, pK\alpha = (0.4343/kT)\ (\delta F_e/\delta\nu)_K$ (The curves $\mu \neq 0$ are located under the curves $\mu = 0$, fig. 9).

According to the theory of Kotin [19] and Nagasawa [20], as well as to Ptitsyn's [4] experimental data referring to PAA, the dependency of pK on log a_{Me^+} must be linear. In the case of the copolymers AA$-$VP, figure 10 demonstrates this point of view of the theory as $pK = pK_0 + \Delta\, pK$ in regard to log a_{KCl} shows the linear dependency for $\alpha \geqslant 0.3$. The empirical equations established by us for each degree of ionization α can be reduced to a single equation for a given AA$-$VP copolymer :

$$\text{AA}-\text{VP}-23\quad pK = -\log a_{KCl}\,(0.3100\alpha + 0.0870) + 0.7480\alpha + 4.581 \quad (12)$$

$$\text{AA}-\text{VP}-41\quad pK = -\log a_{KCl}\,(0.6970\alpha + 0.1404) + 0.1810\alpha + 4.686 \quad (13)$$

$$\text{AA}-\text{VP}-67\quad pK = -\log a_{KCl}\,(0.5665\alpha + 0.2500) + 0.9175\alpha + 4.4\cdot 20 \quad (14)$$

[17] H. Eisenberg, "Modern Aspects of Electrochemistry", (edited by J. O. M. Bockris and B. E. Conway), vol. 1, Butterworths, London, 1954, p. 11.

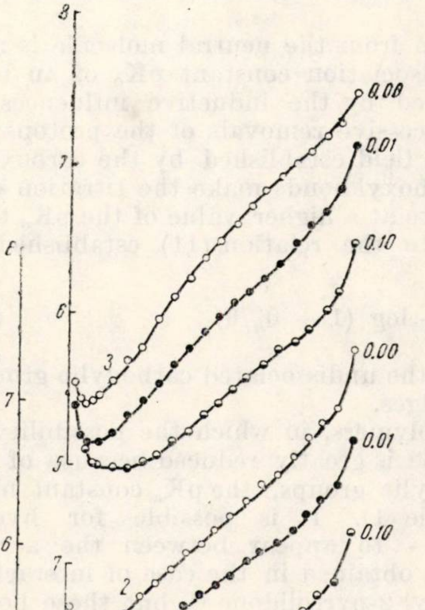
[18] S. Sébille, Dissertation (1961).

[19] L. Kotin, *J. Mol. Biol.*, **7**, 309 (1963).

[20] L. Kotin and M. Nagasawa, *J. Chem. Phys.*, **36**, 873 (1962).

For PAA, as a result of marking on Ptitsyn's [4] curves, the equation takes the following form:

$$\text{PAA}^{*})\ \text{pK} = -\log a_{\text{NaCl}}(0.452\alpha + 0.442) + 1.142\alpha + 4.261 \qquad (15)$$



← Fig. 9. — The constant pK = pH + log $[(1-\alpha)/\alpha]$ function of α for the copolymers AA—VP: (1) AA—VP—23; (2) AA—VP—41; (3) AA—VP—67.

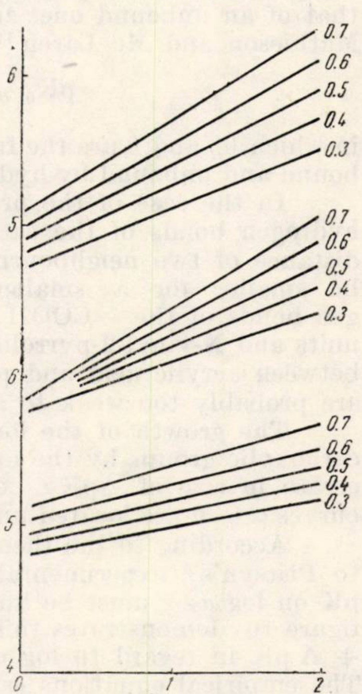


Fig. 10. — The constant pK function of $-\log a_{\text{KCl}}$ for the copolymers AA—VP: (1) AA—VP — 23; (2) AA—VP — 41; (3) AA—VP—67.

These data show that for values not too near to the unit, the interaction of the carboxylic groups charges for the macromolecular chain of AA—VP depend not only on the total number of counter-ions in the cover, but also on their distribution.

---

*) It is possible that the equation's (1) coefficients should not be rigorously determined by us as we had to make use of the curves of figure 5 [4] lacking numerical data of pK.

CONCLUSIONS

— The potentiometric titration of the copolymers AA—VP can be described by the Henderson-Hasselbach equation. The constants pK_a and n are dependent on the conditions of titration as well as on the structure of copolymers AA—VP, while the constant pK^* depend only on the structure.

— The copolymers AA—VP are stronger acids than PAA and this the more so as the number X (acrylic acid) of structural units is smaller.

— Certain empiric equations between pK, n and the structure of the copolymers AA—VP have been established.

— The copolymers AA—VP do not possess a state of conformational transition of the helix-coil type like the polyacrylic, polymethacrylic or poly-L-glutamic acids.

CONCLUSIONS

— The potentiometric titration of the copolymers AA – VP can be described by the Henderson-Hasselbach equation. The constants pK_a and n are dependent on the conditions of titration as well as on the structure of copolymers AA – VP, while the constant pK' depend only on the structure.

— The copolymers AA – VP are stronger acids than PAA and this one so as the number N (acrylic acid) of structural units is smaller.

— Certain empiric equations between pK_a, n and the structure of the copolymers AA – VP have been established.

— The copolymers AA – VP do not possess a state of conformational transition of the helix-coil type like the polyacrylic, polymethacrylic or polyglutamic acids.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 975–981 (1966)

ULTRAROTSPEKTREN VON HOMO- UND COPOLYMEREN DES VINYLACETATS. I

MALEINSÄUREDIESTER

I. NANU, R. BACALOGLU und GR. POP

aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Technischen Hochschule Timişoara und der Forschungsabteilung der chemischen Betriebe Rîşnov, Braşov

Eingegangen am 28. Februar 1966

In der vorliegenden Arbeit wurden die Ultrarotspektren einer Reihe von Diesterverbindungen der Maleinsäure im Bereich von 400–4000 cm^{-1} bestimmt und an Hand der Fachliteratur gedeutet (Tabellen 1, 2, 3, 4). So konnte nachgewiesen werden, daß die Äthylen-Doppelbindung nicht mit den Carboxylgruppen konjugiert ist und dies wahrscheinlich dank sterischer Nebeneffekte. Nach längerer Lagerung erlitten die beschriebenen Maleate in geringem Maße eine Isomerisierung in die entsprechenden Fumarate.

Die seit lange bekannten Diesterverbindungen der Maleinsäure erhielten in letzter Zeit interessante Betriebsanwendungen, und zwar als Comonomere bei der Herstellung einiger intern plastifizierter Polymere.

Obwohl die UR-Spektren der Maleinsäure[1–4] und ihrer Anhydride [5–7] bekannt und bis ins einzelne gedeutet sind, wurden deren Alkylester von diesem Standpunkt aus in viel geringerem Maße untersucht. Die Fachliteratur [5,8–10] weist nur eine Reihe Spektren solcher Verbindungen auf, ohne sie aber aufmerksam auszuwerten.

EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND IHRE DEUTUNG

Als Beispiel seien einige im Bereich von 400–4000 cm^{-1} an dünnen Flüssigkeitsschichten oder in Lösungen von CCl_4 für Diester der Maleinsäure aufgenommene UR-Spektren in nachfolgenden Abbildungen dargestellt.

---

[1] M. St. C. Flett, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 962.

[2] H. M. E. Cardwell, J. D. Dunitz und L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3740.

[3] W. H. T. Davison, *Chim. and Ind.* **1953**, 408.

[4] R. E. Dodd, R. E. Miller und W. F. K. Wynne Jones, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 2790.

[5] R. B. Barnes, R. C. Gore, U. Liddel und V. Z. Williams, "Infrared Spectroscopy", Reinhold, New York, 1944.

[6] S. Seltzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1861 (1961).

[7] P. Mirone und P. Chiorboli, *Spectrochim. Acta*, **18**, 1425 (1962).

[8] N. B. Colthup, *J. Opt. Soc. Amer.*, **40**, 397 (1950).

[9] W. L. Walton und R. B. Huges, *Analyt. Chem.*, **28**, 1389 (1956).

[10] E. Dallwick und E. Biner, *Helv. Chim. Acta*, **44**, 1030 (1958).

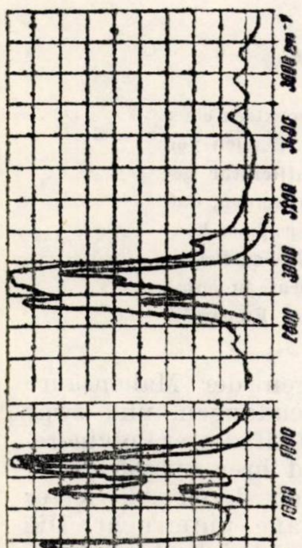


Abb. 1. — UR-Spektren des Maleinsäure-di-n-butylesters.

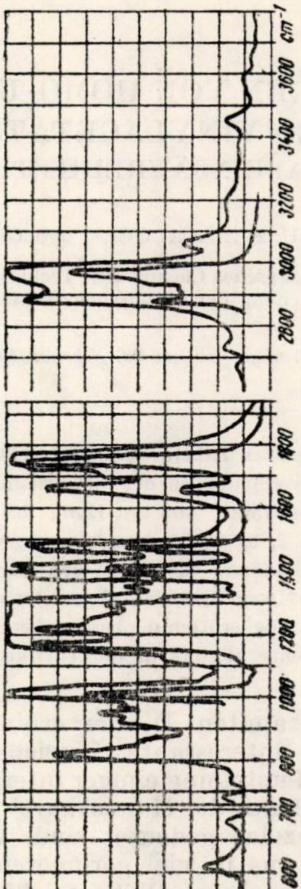


Abb. 2. — UR-Spektren des Maleinsäure-diisobutylesters.

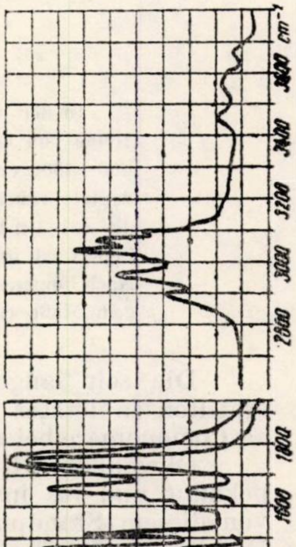


Abb. 3. — UR-Spektren des Maleinsäure-dibenzylesters.

Weiter unten werden wir die aus der Analyse dieser Spektren hervorgegangenen Schlüsse kurz wiedergeben.

Tabelle 1 zeigt die charakteristischen Schwingungen der Estergruppe.

Tabelle 1

Charakteristische Schwingungen der Estergruppe

Nr.	Verbindung	C=O Valenzschwingung	O—Acyl, O—Alkyl und C—CO— Valenzschwingung			$\mathrm{\overset{R}{\underset{X}{>}}C{=}O}$ Deformationsschwingung in der Ebene
1	Maleinsäure-dimethylester	1747	1165	1220	1255	605
2	Maleinsäure-diäthylester	1740	1162	1215	1250	595
3	Maleinsäure-dipropylester	1720	1160	1205	1245	595
4	Maleinsäure-dibutylester	1740	1165	1210	1250	600
5	Maleinsäure-diisobutylester	1740	1162	1210	1245	605
6	Maleinsäure-diamylester	1735	1165	1210	1255	600
7	Maleinsäure-diisoamylester	1740	1165	1210	1255	605
8	Maleinsäure-di-n-octylester	1740	1165	1210	1250	600
9	Maleinsäure-di-2-äthyl-n-hexylester	1730	1160	1205	1245	605
10	Maleinsäure-dibenzylester	1740	1160	1210	1255	580

Mit Ausnahme des Methylesters übt, wie schon bekannt [11,12], der Alkoholrest der Estergruppe auf die spektrale Lage und Intensität der Valenzschwingung der Carboxylgruppe keinen großen Einfluß aus.

Die von uns untersuchten Verbindungen (mit Ausnahme des Methylesters) weisen diese Bande im Bereich 1740—1720 cm^{-1} auf. Dieser Wert nähert sich sehr dem Bereich der gesättigten Ester (1750—1735 cm^{-1} [13]), ist bedeutend größer als jener für Akrylate (1717 cm^{-1} [11]), ihrer α- und β-substituierten Abkömmlinge (1710 — 1700 cm^{-1} [11,14]) und sogar größer als jener für die Maleinsäure (1705 cm^{-1} [1,4]). Daraus folgt, daß bei den Maleinsäurediestern die Äthylen-Doppelbindung wahrscheinlich dank einiger sterischer Nebeneffekte nicht mit den Carboxylgruppen konjugiert ist, was übrigens auch auf anderen Wegen [15] festgestellt wurde.

---

[11] A. R. Katritzky, J. M. Lagowski und J.A.T. Beard, *Spectrochim. Acta*, **16**, 964 (1960).

[12] P. J. Corish und W.H.T. Davison, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 927.

[13] L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", Methuen et Co. Ltd. London, John Willey, New York, 1960.

[14] L. J. Cross und A. C. Rolfe, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 354 (1951).

[15] F. M. Lewis und F. R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1533 (1948).

Im Bereiche 1300—1100 cm^{-1} weist die Gruppe —CO—O— im allgemeinen zwei oder drei intensive Banden [11,13,16] auf, die noch ungenügend gedeutet wurden. Es wird vorausgesetzt, daß von einer wichtigen Kopplung der Valenzschwingung O—Acyl, O—Alkyl, C—CO, oder vielleicht der C—C des Alkylrestes [11,16] die Rede sei.

Nach einigen Autoren [8,13,16] werden der Carboxylgruppe der α, β ungesättigten Ester in diesem Bereiche zwei Banden, nach anderen [11] aber drei Banden zugeschrieben.

Im Falle der Maleate wurden drei Banden mit sehr konstanter Frequenzlage unabhängig von der Natur des Alkylrestes in den Bereichen 1255—1245 cm^{-1}, 1220—1205 cm^{-1} und 1165 — 1160 cm^{-1} gefunden. Es ist augenscheinlich, daß in den von uns untersuchten Verbindungen die Bindungen C—C des Alkoholrestes keinen Beitrag zur Bildung dieser Banden liefern.

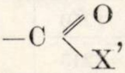
Nicht zuletzt erwähnen wir die Deformationsbande in der Systemebene  $-\mathrm{C}\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ \mathrm{O}}{\backslash \mathrm{X}}$, welche im Bereich 605—580 cm^{-1} erscheint und die sich vorzüglich in die, für diese Bande angenommenen Grenzen (750—450 cm^{-1}) einfügt. [17]

Tabelle 2 zeigt die charakteristischen Schwingungen des ungesättigten —CH=CH— Skelettes.

Tabelle 2

Charakteristische Schwingungen des ungesättigten Skelettes

Nr.	Verbindung	Valenzschwingung -C=C-	Deformationsschwingungen der C—H Bindung				Skelett Schwingung	Valenzschwingung C—H
			in der Ebene		außerhalb der Ebene			
			cis	*trans*	*cis*	*trans*		
1	Maleinsäure-dimethylester	1655	1392	1300	815	965	865	3040
2	Maleinsäure-diäthylester	1657	1407	1300	810	970	840	3060
3	Maleinsäure-dipropylester	1630	1397	1285	820	955	830	3050
4	Maleinsäure-dibutylester	1650	1412	1295	820	950	842	3055
5	Maleinsäure-diisobutylester	1650	1412	1290	820	950	845	3055
6	Maleinsäure-diamylester	1650	1412	1292	820	?	845	3055
7	Maleinsäure-diisoamylester	1650	1412	1295	824	?	845	3055
8	Maleinsäure-di-n-oktylester	1650	1407	1290	820	955	835	3050
9	Maleinsäure-di-2-äthyl-n-hexylester	1640	1402	1285	810	965	840	3050
10	Maleinsäure-dibenzylester	1650	1407	1290	815	965	830	?

---

[16] C.N.R. Rao, "Chemical Applications of Infra-red Spectroscopy", Academic Press, New York, 1963.

[17] T. Miyazawa, T. Shimanouchi une S. Mizushima, *J. Chem. Phys.*, **24**, 408 (1956).

Bei den Akrylaten und ihren α- bzw. β-Alkylabkömmlingen erscheint die Valenzschwingung $-C=C-$ im Bereiche 1660—1630 cm^{-1}.[11,18] Für Maleate ist diese Schwingung nahe der oberen Grenze des erwähnten Bereichs gelegen, was nochmals ihren schwachen Konjugierungsgrad beweist.

Wie schon bekannt, sind die Deformationsbanden C—H ungesättigter Systeme durch deren Konfiguration leicht zu beeinflussen.

Die Deformationsschwingungen C—H außerhalb der Ebene des äthylendisubstituierten *cis*-Systems $R-CH=CH-COOR$ erscheinen ungefähr bei 820 cm^{-1},[13] jene des „*trans*" hingegen im Bereiche 980—974 cm^{-1}.[1,13]

Verfolgt man die in Abbildungen 1—3 wiedergegebenen Spektren, so bemerkt man einige kräftige Banden im Bereich 824—810 cm^{-1}, welche die *cis*-Konfiguration der untersuchten Verbindungen beweisen, sowie einige schwach ausgeprägte Banden im Bereich 970—955 cm^{-1} die wir den Spuren des während der Lagerung des Monomeren spontan entstandenen *trans*-Isomeren zuschreiben.

Interessant ist es zu bemerken, daß das Verhältnis des *trans*-Isomeren sehr viel mit dem Anwachsen des Alkoholrestes der Estergruppe fällt.

Die weniger konfigurationsempfindlichen Deformationsschwingungen C—H in der Systemebene, welche zur selben Zeit auch weniger untersucht wurden, entsprechen bei dem *cis*-Isomeren 1405 cm^{-1} [13,19] und bei dem *trans*-Isomeren 1310—1290 cm^{-1}.[13,20] Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, besteht eine gute Übereinstimmung der Absorptionsbanden mit den gezogenen Schlußfolgerungen.

Tabelle 3 und 4 enthalten die Semnifikationen der von uns den Alkylresten der untersuchten Verbindungen auf Grund der Fachliteratur [13,16,21,22] zugeordneten Banden.

Wie dort ersichtlich bestätigte sich vorzüglich die Struktur dieser Radikale.

Abschließend erwähnen wir noch das Erscheinen einiger schwacher, im Bereich 3560 cm^{-1} und manchmal auch einiger breiter Banden um 3200 cm^{-1}, die den Valenzschwingungen —OH der freien oder assoziierten Carboxylgruppen zugeschrieben werden. Diese Carboxylgruppen stammen von der restlichen Säure der untersuchten Diester, deren chemische Bestimmung zu Werten von 0,5—2% führte.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Maleinsäurediester wurden von uns durch direkte Esterifizierung des Maleinsäureanhydrids mit Alkohol in flüssigem Zustand bei 80° in Gegenwart von 0,375% H_2SO_4 erhalten.

---

[18] W. H. T. Davison und G. R. Bates, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2607.

[19] N. Sheppard und D. M. Simpson, *Quart Rev.*, **6**, 1 (1952).

[20] N. Sheppard und G.B.B.M. Sutherland, *Proc. Roy. Soc.*, **A 196**, 195 (1949).

[21] R. N. Jones und C. Sandorfy, "The Application of Infra-red and Raman Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure". (in Technique of Organic Chemistry, Bd. IX. A. Weissberger Editor). Interscience Publishers Ltd., London, 1956.

[22] A. R. Katritzky, J. M. Lagowski und J. A. T. Beard, *Spectrochim. Acta*, **16**, 954 (1960).

Tabelle 3

Charakteristische Schwingungen der Alkyl-bzw. Aralkylreste

Nr.	Verbindung	$-CH_3$-Gruppe					$-CH_2$-Gruppe					$-CH$-Gruppe	
		C–H Valenz-Schwingung		C–H Deformations-Schwingung			C–H Valenz-Schwingung		C–H Deformations-Schwingung				
		CH_3 antisymm.	CH_3 symm.	CH_3 antisymm.	CH_3 symm.	CH_3 Schaukel-oder Skelett Schwing.	CH_2 antisymm.	CH_2 symm.	CH_2 Scheren-Schwingung	CH_2 Nick-Schwingung	CH_2 Schaukel-Schwingung	Nick-Schwingung	Skelett-Schwingung
1	Maleinsäure-dimethylester	3010	2960	1455	1442	1010 1000	—	—	—	—	—	—	—
2	Maleinsäure-diäthylester	2987	2910	1452	1390	1112 1096	2942	2887	1472	1382	865	—	1030
3	Maleinsäure-dipropylester	2970	2895	1430	1375*	1055	2940	2880	1455	1375*	907	—	1035 990
4	Maleinsäure-dibutylester	2967	2880	1460	1380*	1065	2940	2850	1472	1375*	740	—	1120 1025 990 970
5	Maleinsäure-diisobutylester	2970	2900	1460*	1390	1060	2935	2880	1465*	1375	920	1335	1110 1005 1010 967
6	Maleinsäure-diamylester	2965	2878	1465*	1392*	1045	2940	2868	1472*	1375*	730	—	1125 1075 1022 990
7	Maleinsäure-diisoamylester	2967	2910	1465*	1387	1050	2935	2877	1472*	1380	920	1345	1000 985 830 775
8	Maleinsäure-di-n-oktylester	2962	2878	1465*	1387*	1055	2932	2860	1472*	1380*	721	—	1135 995 1070 885 1015
9	Maleinsäure-di-2-äthyl-n-hexylester	2962	2888	1460*	1377	1055	2932	2862	1460*	1377*	725	1335	1115 990 1090 905 1020 790 1010

* Die Banden überdecken sich ganz oder teilweise.

Reaktionsdauer : 16—18 Stunden. Der Reinheitsgrad der Substanzen lag zwischen 98—99,5 % und wurde mit Hilfe der Verseifungszahl, der freien Säure und der Molarrefraktion bestimmt.

Tabelle 4

Charakteristische Schwingungen der Alkyl- bzw. Aralkylreste

Nr.	Verbindung	Phenyl					-CH_2-Gruppe				
		C—H Valenz-Schwingung	C—H Deformations-Schwingung		Skelett-Schwingung		C—H Valenz-Schwingung		C-H Deformations-Schwingung		
			außerhalb der Ebene	in der Ebene	außerhalb der Ebene	in der Ebene	CH_2 antisymm.	CH_2 symm.	CH_2 Scheren-Schwingung	CH_2 Nick-Schwingung	CH_2 Schaukel-Schwingung
10	Maleinsäure-dibenzylester	3110 3095 3070 3040 3015	750 735 697	1080 1005 1125	500 457	1615 1592 1505	2960	2895	1460	1367	915

Die Spektren wurden mit Hilfe eines UR-10 Doppelstrahlgeräts des VEB C. Zeiss, Jena erhalten, mit Prismen aus KBr, NaCl und LiF. Alle Proben wurden in dünner Schicht oder in Lösung von CCl_4 (1 : 4 Ester/CCl_4) in einer Küvette von 0,027 mm mit Fenster aus KBr untersucht.

Revue Roumaine de Chimie, 11, 975—981 (1966)

Revue Roumaine de Chimie, 11, 983–991 (1966)

SPECTRAL STUDIES ON STEROIDAL NITRATE ESTERS. I

INFRARED INVESTIGATIONS IN THE 680–1800 cm^{-1} REGION

FRANCISC HODOŞAN * and **IOAN JUDE**

Institute of Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania, Cluj

Received February 16, 1966

The characteristic bands of twenty-one steroidal nitrate esters are identified and their assignment verified by comparison with the spectra of certain ^{15}N-labelled nitrates. It is proved that the band around 700 cm^{-1} has been erroneously ascribed to the NO_2 bending mode of vibration. Attemps are made to correlate the characteristic features of the spectra with certain steric and structural factors.

The first significant paper devoted to the infrared spectral study of nitrate esters was published by Brown. [1] Comparing the spectral data of some simple organic nitrates with those of nitric acid, he identified the most important absorption bands of the ONO_2 group. Five years later Carrington [2] discussed, in a comprehensive paper, certain structural problems related to the infrared spectra of organic nitrates, but no relationship between absorption and molecular structure was found. Only very recently Urbański and Witanowski [3-5] succeeded in demonstrating the influence of the inductive effects and steric factors on the absorption of nitrate group.

The above quoted investigations have been carried out almost exclusively on simple aliphatic compounds. Among the secondary cyclic nitrate esters, only cyclohexyl nitrate [1-4] and mioinositol hexanitrate [4] have been mentioned. Consequently, we thought that an extension of the spectral investigations to a larger number of cyclic nitrate esters with fixed conformation, such as the steroidal nitrates, would be of interest.

Firstly we investigated the absorption in the 680–1800 cm^{-1} region of twenty-one mono- and poly-nitrates possessing ONO_2 groups in sufficiently remote positions for excluding any mutual influences. On the other hand, in order to verify the correctness of the band assignments, a number of ^{15}N-labelled nitrates were prepared and their spectra compared with those of the corresponding non-labelled compounds.

---

* To whom correspondence should be addressed.

[1] J. F. Brown Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 6341 (1955).

[2] R. A. G. Carrington, *Spectrochim. Acta*, **16**, 1279 (1960).

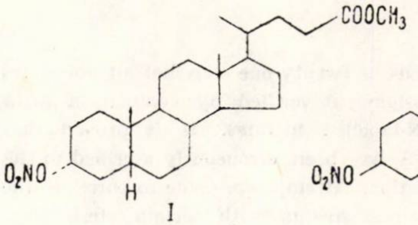
[3] T. Urbańsky and M. Witanowski, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1039 (1963).

[4] T. Urbańsky and M. Witanowski, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1046 (1963).

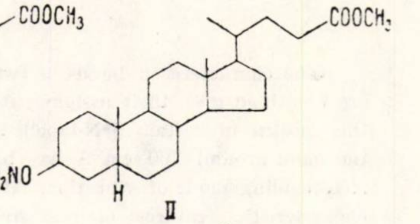
[5] T. Urbański and M. Witanowski, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1510 (1963).

EXPERIMENTAL

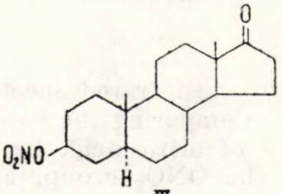
The steroidal nitrate esters were prepared as described in earlier papers [6-11]; their characteristics are given in table 1. Compounds reported here firstly were obtained by O-nitration with nitric acid in acetic anhydride.[6] The same method was used for preparing the ^{15}N-labelled compounds. The ^{15}N-nitric acid was obtained by treatment with conc. H_2SO_4 of the labelled potassium nitrate containing 95.4 % ^{15}N; the $H^{15}NO_3$ formed was distilled in a stream of inert gas and collected in cooled acetic anhydride.



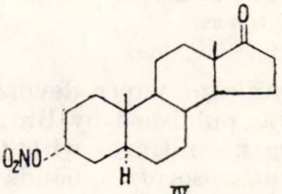
I



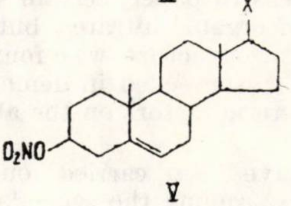
II



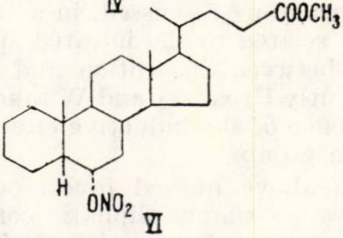
III



IV



V



VI

Va : $X = -CH(CH_3)CH_2CH_2COOCH_3$

Vb : $X = -CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2$

---

[6] I. Tănăsescu, I. Ganea, F. Hodoşan and M. Terdic, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **4**, 21 (1956); *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **4**, 189 (1959).

[7] F. Hodoşan, N. Şerban, A. Balogh and I. Jude, *Bull. Soc. chim. France*, **1962**, 713.

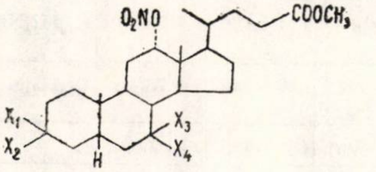
[8] I. Tănăsescu, F. Hodoşan and A. Balogh, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **9**, 167 (1958).

[9] I. Tănăsescu, F. Hodoşan and I. Jude, *Comun. Acad. R.P.R.*, **8**, 41 (1958); *Chem. Abstr.*, **53**, 8196h (1959).

[10] F. Hodoşan, I. Jude, N. Serban and A. Balogh, *Chem. Ber.*, **95**, 1094 (1962).

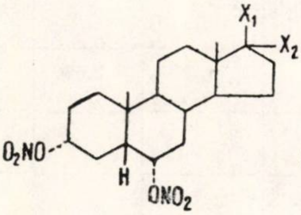
[11] I. Tănăsescu, F. Hodoşan and I. Jude, *Chem. Ber.*, **91**, 799 (1958).

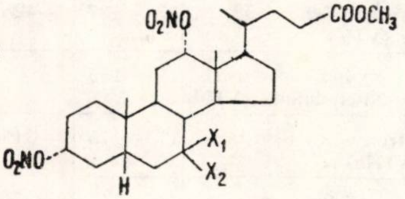
A Zeiss UR-10 double-beam recording spectrometer with NaCl prism was used. The mononitrates were measured at a concentration of about 0.025 M, and the dinitrates at 0.015 M, in CCl_4, with a cell length of 1.02 mm. Solid state determinations were carried out in KBr pellets; concentrations of 0.7–1 mg/300 mg KBr were used for measuring the intense stretching frequencies, while the weak absorption in the ranges 680–800 cm^{-1} and 900–1100 cm^{-1} was explored at a concentration of 7 mg/300 mg KBr.


O₂NO
COOCH₃
X₁
X₂
X₃
X₄
H

VIIa : $X_1 = X_3 = \alpha$ - OH
$X_2 = X_4 = \beta$ - H
VIIb : $X_1 = X_3 = \alpha$ - OAc
$X_2 = X_4 = \beta$ - H

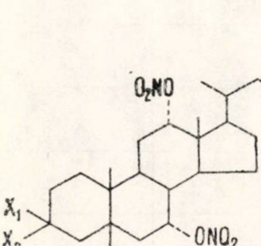
VIIc : $X_1, X_2 = O$
$X_3, X_4 = O$
VIId : $X_1 = \alpha$ - $O-CO-OC_2H_5$
$X_2 = \beta$ - H
$X_3, X_4 = O$

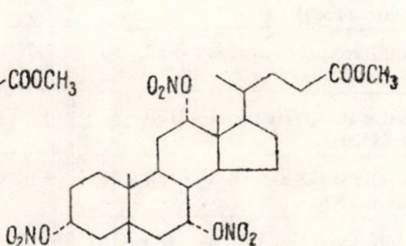

X₁
X₂
O₂NO
H
ONO₂


O₂NO
COOCH₃
O₂NO
X₁
X₂
H

VIIIa : $X_1, X_2 = O$
VIIIb : $X_1 = \beta$ - $CO-CH_3$
$X_2 = \alpha$-H
VIIIc : $X_1 = \beta$-$CH(CH_3)CH_2CH_2COOCH_3$
$X_2 = \alpha$-H

IXa : $X_1 = X_2 = H$
IXb : $X_1 = \alpha$ - OH
$X_2 = \beta$-H
IXc : $X_1 = \alpha$-OAc
$X_2 = \beta$-H
IXd : $X_1, X_2 = O$


O₂NO
COOCH₃
X₁
X₂
ONO₂
H


O₂NO
COOCH₃
O₂NO
ONO₂
H

Xa : $X_1 = \alpha$-OAc
$X_2 = \beta$-H
Xb : $X_1, X_2 = O$

XI

Table 1

Data of compounds studied

Substance	M.p.(°C)	$[\alpha]_D^{20}$*	Formula	Nitrogen analysis		Lit.
				Calcd.	Found.	
Me 3α-nitroxy-5β-cholanate (I)	113–114	+38°c				8
Me 3β-nitroxy-5β-cholanate (II)	113–115	+36,5°c	$C_{25}H_{41}NO_5$	3.21	3.38	
3β-Nitroxy-5 α-androstan-17-one (III)	134–136	+72.3°c	$C_{19}H_{29}NO_4$	4.18	4.32	
3α-Nitroxy-5α-androstan-17-one (IV)	140–142^a	+73.4°c	$C_{19}H_{29}NO_4$	4.18	4.41	
Me 3β-nitroxy-Δ^5-cholenate (Va)	121–123	–45°c				9
3β-Nitroxy-Δ^5-cholestene (Vb)	115–116^b	–32°c				9,10
Me 6α-nitroxy-5β-cholanate (VI)	113–115	–49°c	$C_{25}H_{41}NO_5$	3.21	3.34	
Me 12 α-nitroxy-3 α, 7α-dihydroxy-5 β-cholanate (VIIa)	96–97 (softening 80)	+42°c	$C_{25}H_{41}NO_7$	2.99	3.16	
Me 12 α-nitroxy-3 α,7α-diacetoxy-5β-cholanate (VIIb)	132–133	+69.5°d				11
Me 12 α-nitroxy-3,7-dioxo-5β-cholanate (VIIc)	136–137	+42°d				11
Me 12 α-nitroxy-3 α-carbetoxyl-oxy-7-oxo-5β-cholanate (VIId)	154–155		$C_{27}H_{43}NO_9$	2.66	2.74	
3 α, 6α-dinitroxy-5β-androstan-17-one (VIIIa)	173–175	+31°d				12
3 α, 6α-dinitroxy-5 β-pregnan-20-one (VIIIb)	117–118	+27°d				12
Me 3α, 6α-dinitroxy-5 β-cholanate (VIIIc)	80–82	–14°c	$C_{25}H_{40}N_2O_8$	5.64	5.81	
Me 3α, 12α-dinitroxy-5 β-cholanate (IXa)	105.5–106.5	+93°c				8
Me 3α, 12α-dinitroxy-7α-hydroxy-5 β-cholanate (IXb)	165–167	+43°d				13
Me 3α, 12 α-dinitroxy-7 α-acetoxy-5β-cholanate (IXc)	93–94	+75°d				13
Me 3α, 12 α-dinitroxy-7-oxo-5β-cholanate (IXd)	155–156	+66°d				13
Me 7α, 12 α-dinitroxy-3 α-acetoxy-5β-cholanate (Xa)	183–184	+67°c				8
Me 7α, 12α-dinitroxy-3-oxo-5 β-cholanate (Xb)	185–187	+73°c				8
Me 3α, 7α, 12 α-trinitroxy-5 β-cholanate (XI)	171–172	+71.5°c				8

Dissolved in c = chloroform, d = dioxane. All compounds were recrystallized from methanol unless otherwise stated: a) from acetone – methanol 1 : 1 ; b) from ethanol.

Table 2

Absorption bands in the regions of ONO_2 group vibrations (in cm^{-1})

Compound	νasNO$_2$		νsNO$_2$		νO – N		γ_wNO$_2$ in KBr	(δNO$_2$) in KBr
	in CCl$_4$	in KBr	in CCl$_4$	in KBr	in CCl$_4$	in KBr		
Me 3α-nitroxy-5β-cholanate (I)	1632	1622	1277	1288	860	[863] 879 [899]	758	699 706
Me 3β-nitroxy-5β-cholanate (II)	1632	1624	1276 [1285]	1283	861 877	[864] [869] 885	759	—
3β-nitroxy-5α-androstan-17-one (III)	1632	1604 [1617]	1279	1279	866	878	762	706
3α-nitroxy-5α-androstan-17-one (IV)	1632	1619	1279	1284	866 882 [890]	865 880	760	—
Me 3β-nitroxy-Δ^5-cholanate (Va)	1630	1624	1274 1285	1280 [1287]	855–862 883	[863] 877 [884]	760	690
3β-nitroxy-Δ^5-cholestene (Vb)	1634	1632	1276 1287	1274 1290	854 861 885	871	760	687
Me 6α-nitroxy-5β-cholanate (VI)	1630	1623	1279	1279	859	865 879	758	708
Me 12α-nitroxy-3α, 7α-dihydroxy-5β-cholanate (VIIa)	1630	1623	1275	1276 [1282]	859 [868]	[863] 871	758	707
Me 12 α-nitroxy-3α, 7α-diacetoxy-5β-cholanate (VIIb)	1631	1615 1629	1274 1280	1276 1284	855 862 887	861 871 888	758	707
Me 12α-nitroxy-3,7-dioxo-5β-cholanate (VIIc)	1634	1606 1618	1274 [1278]	1278	848 859	850 [864] 871 883	760	708
Me 12α-nitroxy-3α-carbetoxyl-oxy-7-oxo-5β-cholanate (VIId)	1636	1630	1275	1277	[850] 860	[853] 865	756	703b
3 α, 6α-dinitroxy-5β-androstan-17-one (VIIIa)	1638	1624	1277	1279 [1286]	856 [879]	[860] 872	760	703
3α, 6α-dinitroxy-5β-pregnan-20-one (VIIIb)	1636	[1624] 1632	1277	1280	857	866	756	710
Me 3α, 6α-dinitroxy-5β-cholanate (VIIIc)	1636	1634	1277	1280	856	862	757	702
Me 3α, 12α-dinitroxy-5β-cholanate (IXa)	1633	[1615] 1633	1276	1280	860	857 [868] [879]	757	702b
Me 3α, 12α-dinitroxy-7α-hydroxy-5β-cholanate (IXb)	1633	1616 1623	1274 [1278]	1279 [1289]	858	863 881	748 761	706b

Table 2 (continued)

Compound	$\nu as NO_2$		$\nu s NO_2$		$\nu O-N$		$\gamma_w NO_2$ in KBr	(δNO_2) in KBr
	in CCl_4	in KBr	in CCl_4	in KBr	in CCl_4	in KBr		
Me 3α, 12α-dinitroxy-7α-acetoxy--5β-cholanate (IXc)	1634	[1618] 1628	1276	1278 [1288]	857 [865]	[860] 875 [896]	759	697
Me 3α, 12α-dinitroxy-7-oxo--5β-cholanate (IXd)	1634	1631	1275	1276	860	852 865	756	702
Me 7α, 12α-dinitroxy-3α-acetoxy--5β-cholanate (Xa)		1625		1283		873	757	695
Me 7α, 12α-dinitroxy-3-oxo-5β--cholanate (Xb)	1640	1625	1275	1280	854 [858]	[857] 864 887	760	694
Me 3α, 7α-12α-trinitroxy-5β--cholanate (XI)	1638	[1626] 1638	1276	1280	857	864 [878]	756	706

[ ] = shoulder, b = broad

RESULTS AND DISCUSSIONS

NO_2 antisymmetric stretching vibration (ν *$asNO_2$*). Simple nitrate esters exhibit a ν $asNO_2$ band located in the range 1621–1675 cm^{-1} ($\varepsilon \simeq 1500$).[3] In the spectra of steroidal nitrates this band occurs at 1630–1640 cm^{-1} (normal value 1634) in CCl_4 solution, and at 1604–1638 cm^{-1}(normal value 1625) in KBr (table 2). It is noteworthy that on going over from solution to crystalline solids, shifts towards lower frequencies are observable. These are sometimes small, of about 2–5 cm^{-1} (Vb, VIIb, VIIIb, IXd), but there are a good deal of examples exhibiting remarkable shifts of 10–17 cm^{-1} (I, III, IV, VIIc, VIIIa, IXb, Xb) (table 2).

The shape of the ν $asNO_2$ band, taken in CCl_4 solution, is symmetric in all cases. In *5 β-steroids* the change of state has no influence on the shape of this band, if the ONO_2 group is located in 3α or/and 6α positions. On the contrary, a remarkable dissymmetry of the $\nu asNO_2$ band appears in the solid-state spectra of all 5 β-compounds possessing a 12 α-ONO_2 group ; very often this has a shoulder, preferentially on the low-frequency side (VIIb, VIIIb, IXa, IXc, Xa, XI), or shows a splitting (VIIc). The influence of 7α-ONO_2 group is not possible to be revealed, for in our compounds this occurs always when the 12α-ONO_2 group is also present

In the spectra of *5α-steroids* the symmetric shape of the ν $asNO_2$ band is not modified by the state change if a 3α-ONO_2 group is present, whilst a 3β-ONO_2 group produces a symmetrically shaped band only in CCl_4 solution.

Comparison of the spectra of conformer pairs I/II and III/IV shows that the change of conformation has no influence on the position of $\nu asNO_2$ band.

Mass change from ^{14}N to ^{15}N entails, irrespective of conformation, a downward shift of 34 cm^{-1} (table 3).

NO_2 symmetric stretching vibration (νsNO_2). Simple nitrate esters exhibit a strong band ($\varepsilon \simeq 1000$) in the range 1268–1301 cm^{-1}, correlated with the symmetric stretching vibration of the NO_2 group.[3] In the spectra of the steroidal nitrates this band is observable at 1274 – 1287 cm^{-1} (normal value 1277) in CCl_4 solution (table 2).

The νsNO_2 band, in contrast with $\nu asNO_2$, appears often asymmetrically shaped in CCl_4 solution. Occurrence of a ONO_2 group at 12α or 3β in 5β-steroids produces either a unilateral broadening of the νsNO_2 band, or the appearance of a shoulder on the high-frequency side (II, VIIc, IX b); splitting in two well-defined peaks seems to be characteristic of 3β-ONO_2-Δ^5-steroids (fig. 1). This phenomenon might be due to the influence of environment, in agreement with Urbański's observation that the νsNO_2 vibration – in contrast to $\nu asNO_2$ – is particularly sensitive to steric factors, but a resonance effect could also be taken into account.

No relationship between conformation and νsNO_2 band frequency can be observed, by comparing the spectra of the conformer pairs I/II and III/IV.

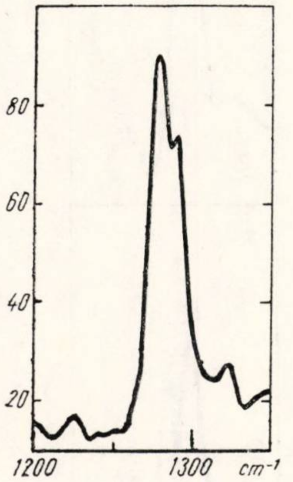


Fig. 1. — Absorption in the symmetric NO_2 stretching region of 3β-nitroxy-Δ^5-cholestene (Vb).

The crystalline state entails shifts of maximum 10 cm^{-1} towards higher frequencies.

Replacement of ^{14}N with ^{15}N produces a downward shift of 11 cm^{-1} (table 3).

Table 3

Effect of $^{14}N \rightarrow {}^{15}N$ mass change on ONO_2 group frequencies (in cm^{-1})

	I		II		III		IV		Δ
	^{14}N	^{15}N	^{14}N	^{15}N	^{14}N	^{15}N	^{14}N	^{15}N	(isotopic shift)
$\nu asNO_2$	1632	1598	1632	1597	1632	1598	1632	1598	−34
νsNO_2	1277	1265	1276	1266	1279	1267	1279	1269	−11
$\nu O-N$	860	852	861	853	866	858	866	857	− 8
$\gamma_w NO_2$	758	740	759	742	762	743	760	744	−17
(δNO_2)	706	706	—	—	706	706	—	—	—
	699	699							

$O-N$ stretching vibration ($\nu O - N$). The ν O–N mode of vibration has been observed in the spectra of simple nitrate esters between 840 and 895 cm^{-1}.[1-3] In this range, the steroidal nitrate esters exhibit a more or less complicated absorption pattern, especially in solid state (table 2). The appearance of additional bands seems to be characteristic of certain

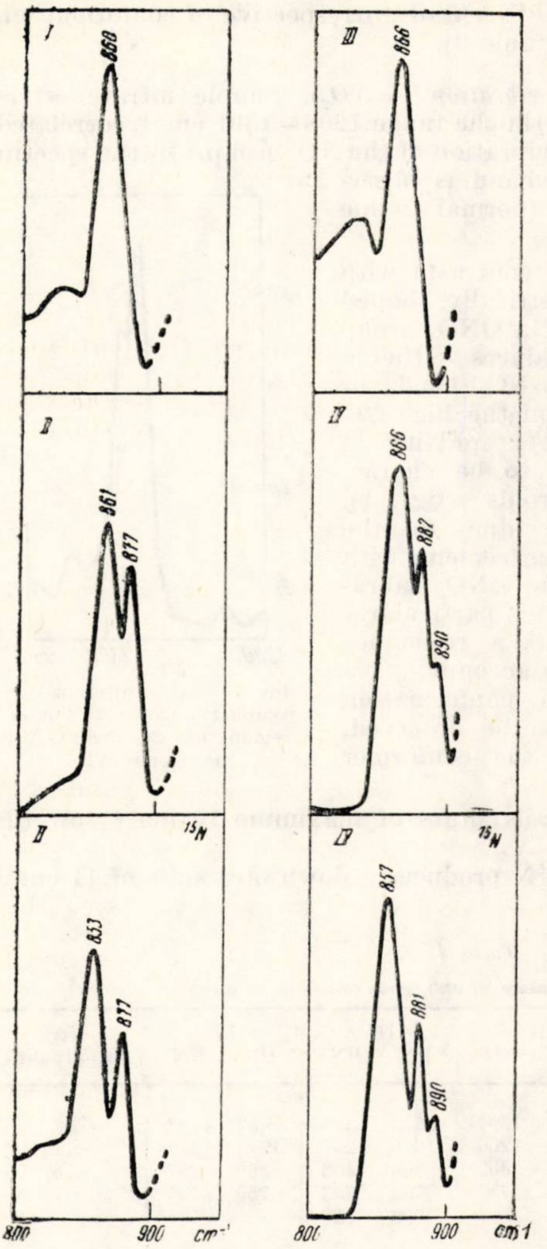


Fig. 2. — Absorption bands in the O—N stretching region of methyl 3α-nitroxy-5β-cholanate (I), methyl 3β-nitroxy-5β-cholanate (II), methyl 3β-^{15}N-nitroxy-5β-cholanate (II-^{15}N), 3β-nitroxy-5α-androstan-17-one (III), 3α-nitroxy-5α-androstan-17-one (IV) and 3α-^{15}N-nitroxy-5α-androstan-17-one (IV-^{15}N).

axial ONO_2 groups, as follows from the spectra taken in CCl_4 of conformer pairs I/II and III/IV. It is important to be emphasized that these additional bands exhibit no isotopic effect* when ^{14}N is replaced by ^{15}N, whilst the main band is shifted downwards with about 8 cm^{-1} (fig. 2). Consequently, there is no connection between these additional bands and the νO—N mode of vibration of the ONO_2 group.

By passing from solution to crystalline state, shifts of the νO—N band towards higher frequencies occur.

NO_2 out-of-plane deformation vibration ($\gamma_w NO_2$). This band has been observed in the spectra of simple nitrate esters in the range 748—775 cm^{-1}.[1,2] In all steroidal nitrates, described in this paper, a weak band occurs in the range 748—762 cm^{-1}, in KBr. This undergoes a shift of about —17 cm^{-1} when ^{14}N is replaced by ^{15}N (table 3); consequently, its appearance is undoubtedly consistent with the vibration of the ONO_2 group.

Absorption around 700 cm^{-1}. In the spectra of a series of simple nitrate esters a weak band in the range 640—710 cm^{-1} has been observed and ascribed to the bending vibration mode of NO_2 group (δNO_2).[1-3] It is noteworthy that J.C.D. Brand and T. Cawthon, in a private communication quoted by Brown,[1] suggested that the band at about 700 cm^{-1} could be considered as an overtone of the C—O—N bending vibration located at 350 cm^{-1}, whereas the actual NO_2 bending band would appear at about 588 cm^{-1}.

---

* Shifts larger than 2 cm^{-1} were only taken into account.

From the data enlisted in table 2 it results that all but two steroidal nitrate esters produce a weak band in the range 694—718 cm^{-1}, in KBr. The absence of this band seems to be characteristic of axial 3-ONO_2 group in both 5α and 5β series (see substances II and IV in table 2), although certain simple compounds, such as methyl nitrate[1] and a number of glyceride nitrates,[12] have spectra presenting the same lack of absorption around 700 cm^{-1}.

Our measurements carried out on labelled steroidal nitrate esters demonstrate that the nitrogen atom of ONO_2 group does not participate in generating the above discussed band at about 700 cm^{-1}. Indeed, in the spectra of ^{15}N-nitrate esters this band appears exactly at the same frequency as in those of unlabelled compounds (table 3, substances I and III).**

SOME GENERAL REMARKS

Replacement of ^{14}N by ^{15}N in steroidal nitrate esters affected only four bands in the 680—1800 cm^{-1} region, namely those located at about 1634 cm^{-1} ($\nu asNO_2$), 1277 cm^{-1} (νsNO_2), 860 cm^{-1} ($\nu O—N$) and 755 cm^{-1} ($\gamma_w NO_2$).* Weak bands produced by the $O^{15}NO_2$ group were observable in the spectra of the labelled compounds (^{15}N content 95.4%) only in the ranges of $\nu asNO_2$ and $\gamma_w NO_2$ vibrations; they could be used as internal standards.

The $\nu C—O$ band, observed by Urbański[3] in a large number of nitrate esters, could not be identified in the spectra of our steroidal compounds owing to the complicated feature of the absorption in this region.

Acknowledgments. The authors wish to thank Prof. I. Mühlenpfordt and Dr. H. Hübner (Institut für physikalische Stofftrennung, Leipzig) for kindly furnishing the labelled KNO_3, Dr. H. Mantsch for many valuable discussions, Mrs. E. Hamburg and Mr. D. Postescu for the infrared data.

** G. E. Mc. Grow, D. L. Bernitt and I. C. Hisatsune, *J. Chem. Phys.*, **42**, 237 (1965), working an ^{15}N labelled nitric acid arrived at a similar conclusion.

[12] D. C. Malins, J. C. Wekell and C. R. Houle, *Analyt. Chem.*, **36**, 658 (1964).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 993–998 (1966)

SPECTRAL STUDIES ON STEROIDAL NITRATE ESTERS. II[1]

INFRARED ABSORPTION OF COMPOUNDS WITH TWO ADJACENT ONO_2 GROUPS

FRANCISC HODOŞAN * and IOAN JUDE

Institute of Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania, Cluj

Conformationally homogeneous cyclic compounds with two adjacent ONO_2 groups which are *gauche* to each other show $\nu asNO_2$ and νsNO_2 frequencies equal to those ascribed by Urbański and Witanowski [3] to the *gauche* form of simple aliphatic 1,2-dinitrates. The presumed rotational isomerism of the latter is thus confirmed. The effect of labelling with ^{15}N as well as that of crystalline state is reported.

Urbański and Witanowski [2, 3] observed that nitrate esters of general formula $X-CH_2-CH_2-ONO_2$, where X is a large substituent, show splitting of both antisymmetric and symmetric stretching vibrations of the NO_2 group. From their investigations the following conclusions could be drawn:

(1) steric effects raise the $\nu asNO_2$ as well as the νsNO_2 frequency of the ONO_2 group;

(2) the band splitting in $X-CH_2-CH_2-ONO_2$ (X = Halogen, CN, NO_2, ONO_2) systems is due to rotational isomerism;

(3) the *gauche* isomers have higher $\nu asNO_2$ and νsNO_2 frequencies than the *trans* isomers.

For dinitrates of general formula $R-CHONO_2-CH_2ONO_2$, where $R = H, CH_3, CH_2OH$, the quoted authors reported the following spectral data:

$\nu asNO_2$:

Doublet: 1640 – 1643, 1656 – 1657 cm^{-1}

$\nu s\,NO_2$:

Doublet: 1271 – 1275, 1287 –1292 cm^{-1}

---

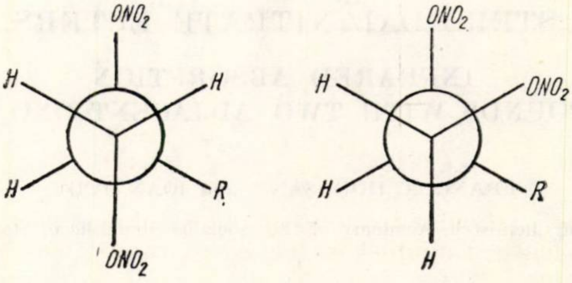
* To whom correspondence should be addressed.

[1] Part I: F. Hodoşan and I. Jude, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 981 (1966).

[2] T. Urbański and M. Witanowski, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1039 (1963).

[3] T. Urbański and M. Witanowski, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1046 (1963).

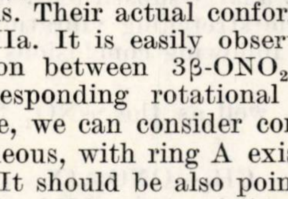
The low-frequency bands of these doublets occur nearly in the same regions as those of the isolated ONO_2 group and, therefore, they were associated with the *trans* conformation (fig. 1 *a*). The high-frequency bands, exhibiting remarkable upward shifts as compared to those of unperturbed ONO_2 group, were attributed to the *gauche* form (fig. 1 *b*), where the close packing of the two adjacent ONO_2 groups is responsible for this phenomenon.



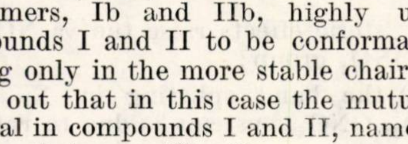
a b

Fig. 1

In this paper we wish to report our results concerning certain conformationally fixed 1,2-dinitrates. The measurements were carried out on two steroidal dinitrates, namely the 3β, 4β-dinitroxy-5α-cholestane (I) and 3β, 1α-dinitroxy-5α-cholestane (II), prepared from the corresponding diols. Their actual conformations are pictured in figure 2, formulae Ia and IIa. It is easily observable that the severe "bowsprit-flagpole" interaction between 3β-ONO_2 and 10β-CH_3 makes the existence of the corresponding rotational isomers, Ib and IIb, highly unlikely. Therefore, we can consider compounds I and II to be conformationally homogeneous, with ring A existing only in the more stable chair conformation. It should be also pointed out that in this case the mutual position of the ONO_2 groups is identical in compounds I and II, namely they are *gauche* to each other in both substances (fig. 3).



I



II

Spectral data concerning compounds I and II are enlisted in table 1.

The fact that the characteristic bands of the nitrate group have almost the same frequencies in both compounds I and II agrees with the above observation that the mutual position of ONO_2 groups does not change by passing from the 3β, 4β-dinitrate (I) to its 3β, 4α-isomer (II).

Table 1

Characteristic ONO_2 group frequencies (taken in CCl_4) and influence of the mass change.

Compound	$\nu asNO_2$ (cm^{-1})		νsNO_2 (cm^{-1})		$\nu O-N$ (cm^{-1})	
	^{14}N	^{15}N	^{14}N	^{15}N	^{14}N	^{15}N
3β, 4β-dinitroxy-5α-cholestane (I)	1656	1617	1288 1276	1276	860	854
3β, 4α-dinitroxy-5α-cholestane (II)	1654		1290 1274		858	

One of the particular features of the obtained spectra is the occurrence of a well marked doublet in the νsNO_2 range; this disappears when ^{14}N is replaced by ^{15}N (fig. 4 and 5). The unique band appearing in the spectrum of the ^{15}N labelled compound I is displaced with about -12 cm^{-1} as compared to the high-frequency peak of the initial doublet. This value is almost equal to the isotopic shift reported previously for some steroidal mononitrates. [1] It follows, therefore, that the high-frequency peak of the

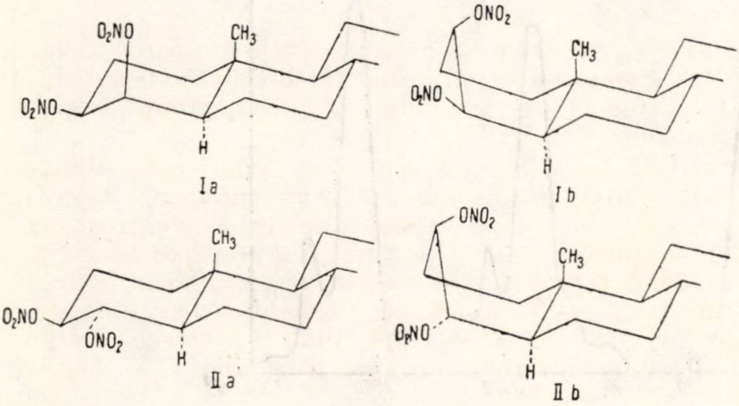

O₂NO
CH₃
O₂NO
H
Ia
ONO₂
CH₃
O₂NO
H
Ib
CH₃
O₂NO
ONO₂
H
IIa
ONO₂
CH₃
O₂NO
H
IIb

Fig. 2

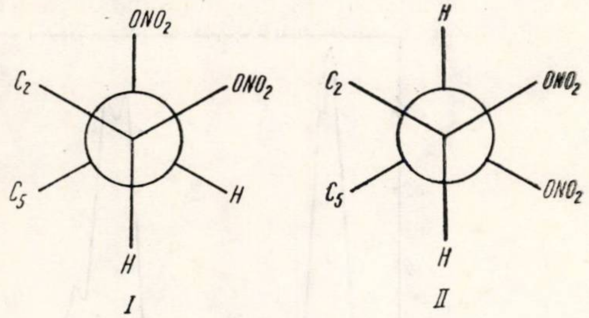

ONO₂
C₂
ONO₂
C₅
H
H
I
H
C₂
ONO₂
C₅
ONO₂
H
II

Fig. 3

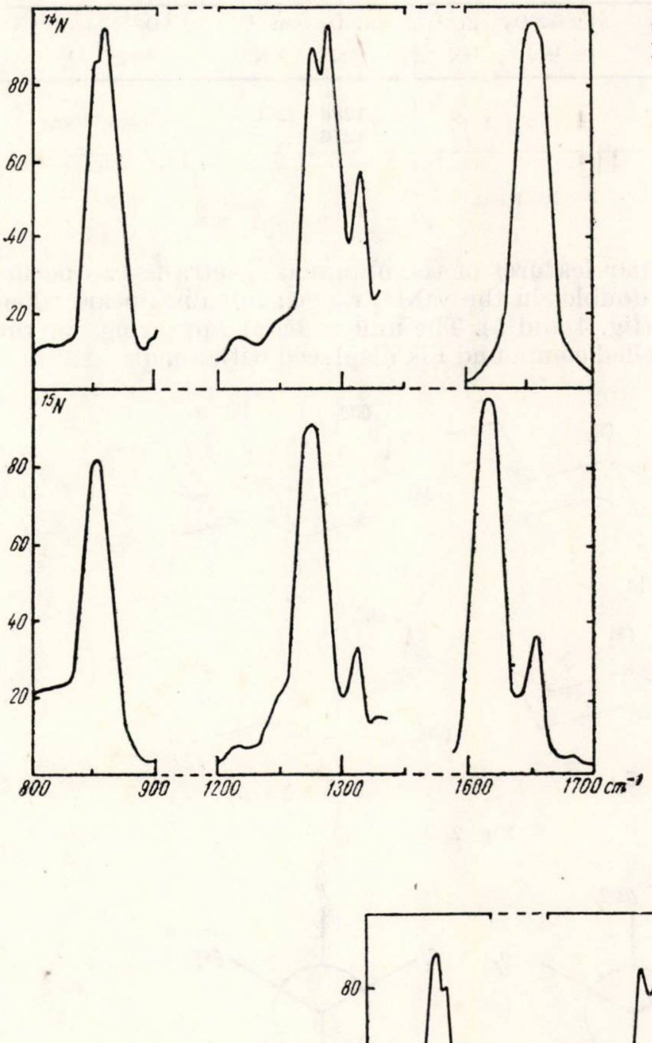


Fig. 4. — Characteristic absorption bands (in CCl_4) of unlabelled and labelled compound I.

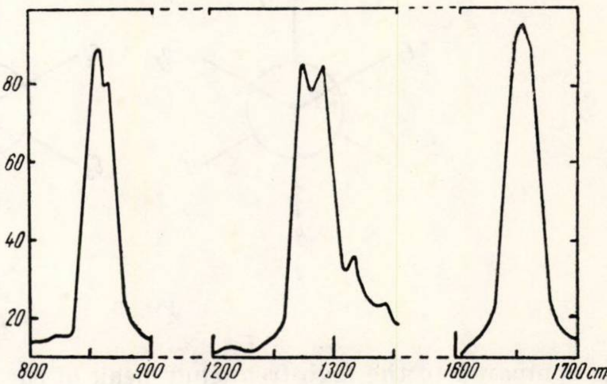


Fig. 5. — Characteristic absorption bands (in CCl_4) of compound II.

doublet corresponds to the actual νsNO_2 band, whilst the low-frequency peak is highly probably due to an accidental degeneracy with no influence or a very small one on the position of the fundamental band. It is very likely that the same conclusions are true for the dinitrate II.

If we make now a comparison between the $\nu asNO_2$ and νsNO_2 frequencies of our compounds, on the one hand, and those reported by Urbański and Witanowski[3] for certain simple 1,2-dinitrates, on the other hand, we observe that our values are very close, if not identical, to the frequencies ascribed by the quoted authors to the *gauche* forms of their dinitrates. Taking into consideration that the ONO_2 groups in compounds I and II are *gauche* to each other (fig. 3), this concordance confirms Urbański's supposition that band splittings occurring in the spectra of certain simple aliphatic 1,2-dinitrates are due to rotational isomerism *i.e.* to an equilibrium between a *gauche* and a *trans* form.

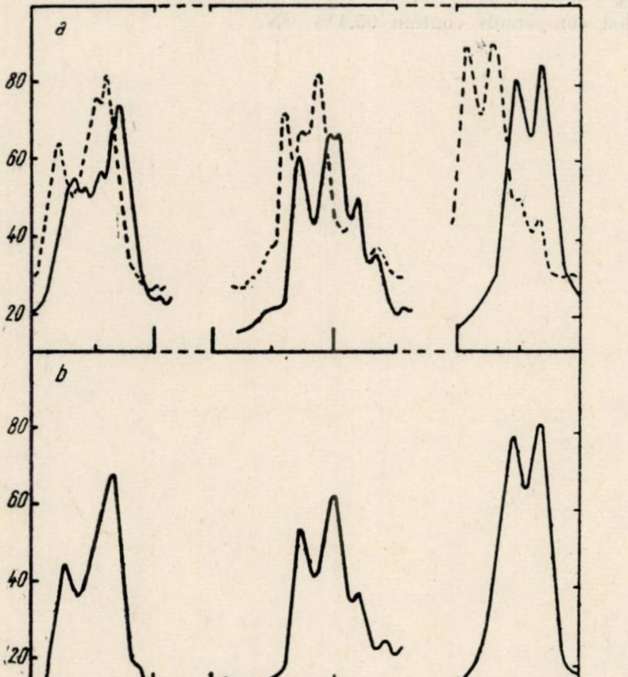


Fig. 6. — Characteristic absorption bands (in KBr) of *a*: unlabelled (full line) and labelled (dotted line) compound I, *b*: compound II.

Spectral measurements carried out in solid state (KBr pellets) provided spectra of remarkable complexity in the $\nu asNO_2$, νsNO_2 and $\nu O-N$ ranges (fig. 6). Attention should be paid to the splitting of $\nu asNO_2$ band in two well separated peaks located at 1 641 and 1 663 cm^{-1}. Labelling with ^{15}N entails a downward translation of this doublet with 34 cm^{-1}; in this case the peaks appear at 1607 and 1629 cm^{-1}. The change of mass produces modifications also in the νsNO_2 and $\nu O-N$ ranges, where the downward shifts are accompanied with slight alterations of band contours.

EXPERIMENTAL

The infrared spectra were measured with a Zeiss UR 10 double-beam recording spectrophotometer; the concentrations were 10 mg/l ml CCl_4 and 1 mg/300 mg KBr.

Preparation of compounds I and II as well as the labelling were carried out as reported previously.[1] The substances have the following characteristics:

3β, 4β-Dinitroxy-5α-cholestane (*I*), m. p. 119–121°, $[\alpha]_D^{23}$ −14° (chloroform).

$C_{27}H_{46}N_2O_6$ (494.3) *Calcd.*: N, 5.67; *Found*: N, 5.83

3β, 4α-Dinitroxy-5α-cholestane (*II*), m. p. 111–113°, $[\alpha]_D^{28}$ −83° (chloroform).

$C_{27}H_{46}N_2O_6$ (494.3) *Calcd.*: N, 5.67; *Found*: N, 5.92.

The labelled compounds contain 95.4% ^{15}N.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 999–1010 (1966)

INFRARED SPECTRA OF SOME *p*, *p*′-DIHYDROXYDIPHENYL DERIVATES AND THEIR CORRESPONDING CARBAMATES. I

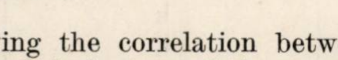
F. CHIRALEU

Chemical Physics Department, Oncological Institute, Bucharest

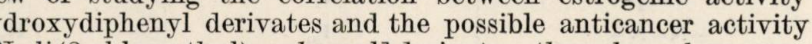
Received January 10, 1966

In this paper the infrared spectra of twelve symmetrical compounds of the *p*, *p*′-dihydroxydiphenyl derivates (type I) and of the *p*, *p*′-bis [N, di(2-chloroethyl) – carbamyl] corresponding derivates (type II), in the range 600–4 000 cm^{-1} are studied, following the characteristic absorption bands of various common and specific functional groups. One notices a greater uniformity of vibrational frequencies of the aromatic rings in the second type of compounds as compared to type I. The presence of "anti" and "gauche" form in 2-chloroethyl grouping is also observed.

In view of studying the correlation between estrogenic activity of *p*,*p*′-dihydroxydiphenyl derivates and the possible anticancer activity of *p*,*p*′-bis [N, di (2-chloroethyl)-carbamyl] derivates, there have been synthesized compounds[1] such as:



(I)



(II)

The goal of this work is the identification of the characteristic absorption band ranges, for various common and specific functional groups, in view of a rapid and precise recognition of similar derivates which should be synthesized in future. Thus, we have chosen compounds with varying X groups as shown in table 1.

MATERIALS AND METHOD

The infrared spectra, in the range 600–4 000 cm^{-1}, were determined with a U.R. 10 Zeiss Jena spectrophotometer, provided with a double beam.

As these compounds are not soluble in the routine organic solvents, the recordings were performed of the solid state only by inclusion in KBr pellets.

---

[1] E. Grant and I. Niculescu-Duvăz, *Canad. J. Chem.*, 43, 1227 (1965).

RESULTS

It must be mentioned from the beginning, that bands corresponding to common groups of type I and II compounds have been classed in series.

The first eight (I-VIII) series are common for both series of compounds and represent the *p*-disubstituted bands, the other series being characteristic for each functional group.

Table 1

The compounds chosen with varying X groups

X	Compound	
	p, p'-dihydroxydiphenyl derivates	*p, p'*-bis [N-di(2-chloroethyl) carbamyl] derivates
—	I_a	II_a
CH_2	I_b	II_b
$CH-CCl_3$	I_c	II_c
$C=CCl_2$	I_d	II_d
$-CH=CH-$	I_e	II_e
$-CH=CH-CO-CH=CH-$	I_f	II_f
$-CO-$	I_g	II_g
$-O-$	I_h	II_h
$-S-$	I_i	II_i
$-SO-$	I_j	II_j
$-SO_2-$	I_l	II_l
$-N=N-$	I_m	II_m

1. — *The p-disubstituted benzene nucleus.* By analogy with the literature data, [2,3] we can assume that the characteristic vibrations of the *p*-distributed benzene ring do not essentially differ from the vibration of substances containing the asymmetrical *p*-disubstituted benzene ring. Therefore we have used literature data to identify both symmetrical and asymmetrical *p*-disubstituted benzene.

Series I of bands corresponds to a stretching vibration $\nu_{c=c}$ of the benzene ring (symmetry A,) [2,3] which in some derivates of *p,p'*-dihydroxydiphenyl were divided into two various symmetrical vibrations. [3] For type I compounds the bands were ranged from 1616 to 1576 cm^{-1} and for corresponding carbamates, where the doubling disappears, they ranged from 1608 to 1590 cm^{-1}.

Series II of bands corresponds to an asymmetrical stretching vibration $\nu_{c=c}$ (symmetry A,) of the benzene ring [2,3] the bands being placed for type I compounds in the range 1518—1493 cm^{-1}, while for type II compounds in the range 1463—1473 cm^{-1}.

---

[2] A. Stojilikovic and D. H. Whiffen, *Spectrochim. Acta*, **12**, 47 (1958).

[3] N. A. Narasimham, M. Z. Elsobban and J. R. Nieslen, *J. Chem. Phys.*, **24**, 420 (1956).

Series III of bands represents also an antisymmetrical stretching vibration $\nu_{c=c}$ (symmetry B_1) of the benzene ring [2,3] and the bands were placed within 1456—1428 cm^{-1} range for type I compounds species and within 1420—1409 cm^{-1} for the corresponding carbamates.

Series IV of bands may be attributed to an in-plane deformation vibration δ_{C-H} (this assignment is not sure [3,4]) and was placed in the 1262—1218 cm^{-1} range for type I compounds. The band location is more difficult for the corresponding carbamates, because there are another functional group bands of molecules in the 1250—1150 cm^{-1} range.

Series V of bands corresponds to an in-plane deformation vibration δ_{C-H} (symmetry B_1). [2-4] This is placed in the 1136—1086 cm^{-1} range for type I and 1092—1072 cm^{-1}, for type II compounds.

Series VI of bands was determined by an in-plane deformation vibration δ_{C-H} (symmetry A_1)[2,4] located between 1021—1005 cm^{-1} for type I and 1021—1008 cm^{-1} for type II compounds.

Series VII of bands placed in on out-of-plane deformation vibrations range, represents the vibration γ_{C-H} with B_2 symmetry of the asymmetrical *p*-disubstituted benzene ring, [2-4] identified in type I compounds within 850—813 cm^{-1}, and in carbamates (II) within the 825—800 cm^{-1} range. For series I-VII see figures 1, 2 and tables 2, 3.

Table 2

Infrared characteristic absorption band of *p*, *p*' dihydroxydiphenyl derivates in cm^{-1}

Compound	AROMATIC RING								C—OH PHENOLIC		
	Series I	Series II	Series III	Series IV	Series V	Series VI	Series VII	Series VIII	Series IX	Series X	Series XI
I_a	1595 s 1612 s	1503 s	1437 s	1253 s	1136 m	1005 w	822 s	3032 m	1383 s	1176 s	3400 s
I_b	1602 s 1616 s	1518 s	1452 s	1240 s	1102 s	1019 m	813 s	3016 s 3033 s	1385 s	1172 s	3320 s
I_c	1600 m 1613 m	1517 s	1448 m	1248 s	1115 w	1018 w	840 m	3018 m	1370 m	1183 m	3200 s
I_d	1606 s	1510 s	1440 s	1250 s	1112 w	1020 w	836 s	3012 s	1370 m	1175 m	3280 s
I_e	1596 s 1608 s	1512 s	1450 s	1250 s	1106 s	1012 m	836 s	3008 s	1375 s	1175 s	3390 s
I_f	1592 s	1515 s	1440 s	1258 s	1120 s	—	836 s	—	1392 m	1175 s	3230 s
I_g	1586 s 1603 s	1500 s	1450 s	1250 s	1086 s	1010 m	832 s	3020 s	1385 w	1170 s	3150 s
I_h	1604 w	1505 s	1450 s	1218 s	1100 m	1012 m	832 s	3020 m	1369 m	1160 m	3350 s
I_i	1586 s	1493 s	1442 s	1240 s	1100 m	1012 m	832 s	—	1382 m	1170 m	3300 s
I_j	1590 s 1605 s	1501 s	1456 s	1250 s	1088 s	1013 m	832 s	3022 m	1389 m	1172 s	3170 s
I_l	1590 s 1605 s	1505 s	1448 s	1228 s	1107 s	1012 w	840 s	3025 w 3078 w	1373 w	1180 m	3400 s
I_m	1592 s	1515 s	1435 s	1255 s	1108 s	1010 m	850 s	—	1388 s	1155 s	3200 s

Series VIII of bands (see fig. 3 tables 2,3) corresponds to an aromatic stretching vibration ν_{C-H} [2,3] placed within 3078—3008 cm^{-1} and within the 3069—3005 cm^{-1} range, for *p*, *p*'-dihydroxydiphenyl derivates and corresponding carbamates, respectively. The appearance of two bands corresponds to the splitting of symmetrical and antisymmetrical vibrations. [2]

Tab

Infrared characteristic absorption bands of p, p' bis

Compounds	AROMATIC RING							$\mathrm{N{-}C}\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{smallmatrix}$ GROUP		
	Series I	Series II	Series III	Series V	Series VI	Series VII	Series VIII	Series XII	Series XIII	Series XIV
II_a	1605 w	1468 s	1410 s	1083 m	1008 m	805 m	—	1714 s	1505 m	—
II_b	1600 w	1470 s	1415 s	1085 w	1021 w	—	3042 w	1720 s	1519 m	1107 w
II_c	1608 w	1470 ms	1418 s	1083 m	1021 m	—	—	1730 s	1512 m	1115 w
II_d	1608 w	1467 s	1409 s	1076 m	1018 m	812 w	3032 w	1720 s	1511 m	1105 w
II_e	1600 w	1468 s	1410 s	1083 m	1013 m	816 w	3041 w	1717 s	1515 m	1105 w
II_f	1598 s	1464 s	1415 s	1083 m	1015 w	810 w	3020 w 3062 w	1720 s	1510 m	1103 w
II_g	1605 m	1467 s	1412 s	1083 m	1015 m	825 w	3069 w	1725 s	1506 w	1105 m
II_h	1600 m	1470 s	1417 s	1083 m	1013 m	—	—	1714 s	1505 s	1104 m
II_i	1592 w	1468 s	1412 s	1080 m	1015 m	808 w	—	1714 s	1495 m	1100 m
II_j	1590 w	1473 m	1418 s	1092 m	1016 m	806 w	3058 3096 w	1716 s	1492 w	1102 m
II_l	1592 wm	1473 m	1415 m	1072 m	1016 m	815 w	3065 w 3096 w	1714 s	1498 w	1110 m
II_m	1597 w	1436 m	1420 s	1087 m	1010 w	811 w	—	1710 s	1497 w	—

s = strong band m = medium band w = weak band sh = shoulder

2. — *The OH group* may be identified by three series of characteristic bands :

Series IX and series X (see fig. 1, table 2) correspond to one deformation vibration δ_{O-H} coupled with stretching vibration ν_{C-O}.[4,6] Series IX placed within the 1392—1369 cm^{-1} range, and series X within 1183—1155 cm^{-1} (type I compounds).

Series XI of bands (see fig. 3a, table 2) can be assigned to stretching vibration ν_{O-H}, which is usually found above 3600 cm^{-1}. In our case this series represented by strong wide bands, locates within the 3400—3200 cm^{-1} range showing association of OH groups by hydrogen bonding.[6,7].

3. *Functional group, $>N-COO-$ of the carbamates* (see fig. 2 table 3).

Series XII of bands corresponds to the stretching vibration $\nu_{C=O}$ of carbamate grouping.[8,9,6]. The bands corresponding to various compounds

---

[4] G. G. Lagrange, J. M. Lebas and M. L. Josien, *Spectrochim. Acta*, **12**, 350 (1958).

[5] P. Barchewitz, *Compt. rend.*, **237**, 237 (1953).

[6] L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules" Methuen & Co. Ltd., London, 1960, p. 108, 99, 222, 216, 20, 15, 38, 52, 48, 132.

[7] R. E. Richards and H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1260.

[8] A. R. Katritzky, A. M. Monro, J. A. T. Beard, D. P. Dearnoley and N. J. Earl, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2186.

[9] A. R. Katritzky and R. A. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 676.

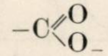
le 3

[N, di(2-chloroethyl)-carbamyl] derivates in cm^{-1}

C−N−C GROUP			$Cl-CH_2-CH_2-$ GROUP						
Series XV	Series XVI	Series XVII	Series XVIII	Series XIX	Series XX	Sereis XXI	Series XXII	Series XXIII	Series XXIV
1371 m	1302 s	1258 m	900 m	851 m	1438 m 1446 m	751 msh 765 m	2960 w	708 w	663 w
1374 m	1304 m	1260 m	903 w	850 w	1450 m	750 m 763 m	2968 w	—	660 w
1371 m	1320 m	1289 m	—	875 w	1451 m	755 m 771 m	2955 w	718 w	655 w
1370 m	1320 w	1289 m	921 w	869 m	1435 msh	755 m 777 m	2962 w	726 w	653 w
1371 m	1303 s	1258 m	903 m	853 m	1450 m	747 m 760 m	2960 w	—	657 m
1364 m	1295 m	1258 m	914 w	860 w	—	760 m	2958 w	715 w	655 w
1368 m	1303 m	1277 w	935 m	880 w	1446 m	757 m	2960 w	—	643 m
1374 m	1300 m	1260 s	905 m	851 m	1450 m	751 msh 761 m	2965 w	717 w	660 wm
1372 m	1301 m	—	902 w	858 m	1438 m	758 m	2954 w	708 w	660 w
1375 m	1318 m	1248 s	908 w	866 w	1440 m	748 w	2956 w	—	654 w
1375 m	1298 m	1247 s	908 w	867 w	1434 m	747 m 755 m	2953 w	720 m	655 w
1368 m	1300 m	1251 s	910 w	875 wm	—	742 w 758 w	2960 w	—	666 w

are all very strong and located within the 1730—1710 cm^{-1} range. It is remarkable that IIi, IIj, II l show a doubling of this band (see fig. 2).

Series XIII of bands observed in carbamates [6, 9] corresponds to a characteristic amide band, the so-called amide II band, found within the 1519—1492 cm^{-1} range.

Series XIV. The framework  $-C\langle^{O}_{O^-}$ introduces two bands into the spectrum, the former located within the 1150—1250 range, where identification is difficult and the latter within the 1115—1102 cm^{-1} range. [8, 9]

4. — *The C—N—C group of carbamates* is represented in the spectrum by three bands, [9] generally of medium intensity, in the following regions : series XV between 1375—1364 cm^{-1}, series XVI between 1320—1295 cm^{-1} and series XVII between 1289—1247 cm^{-1} (see fig. 2 tab. 3).

5. — *The* $Cl-CH_2-CH_2-$ *group* (*2-chloroethyl*) of carbamates introduces the following band series (see fig. 2 tab. 2) :

Series XVIII located within the 935—900 cm^{-1} range represents a stretching vibration ν_{C-C}, corresponding to the most stable configuration, very likely the "anti" of the $N-CH_2-CH_2-Cl$ group [10, 11] in this case.

Series XIX also corresponds to a stretching vibration ν_{C-C} of the 2-chloroethyl, but in this case with a "gauche" configuration and placed within the 880—850 cm^{-1} range. [10, 11]

---

[10] H. C. CHENG and J. LECOMTE, *J. Phys.*, **6**, 477 (1935).

[11] H. TSCHAMBER, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1845 (1954).

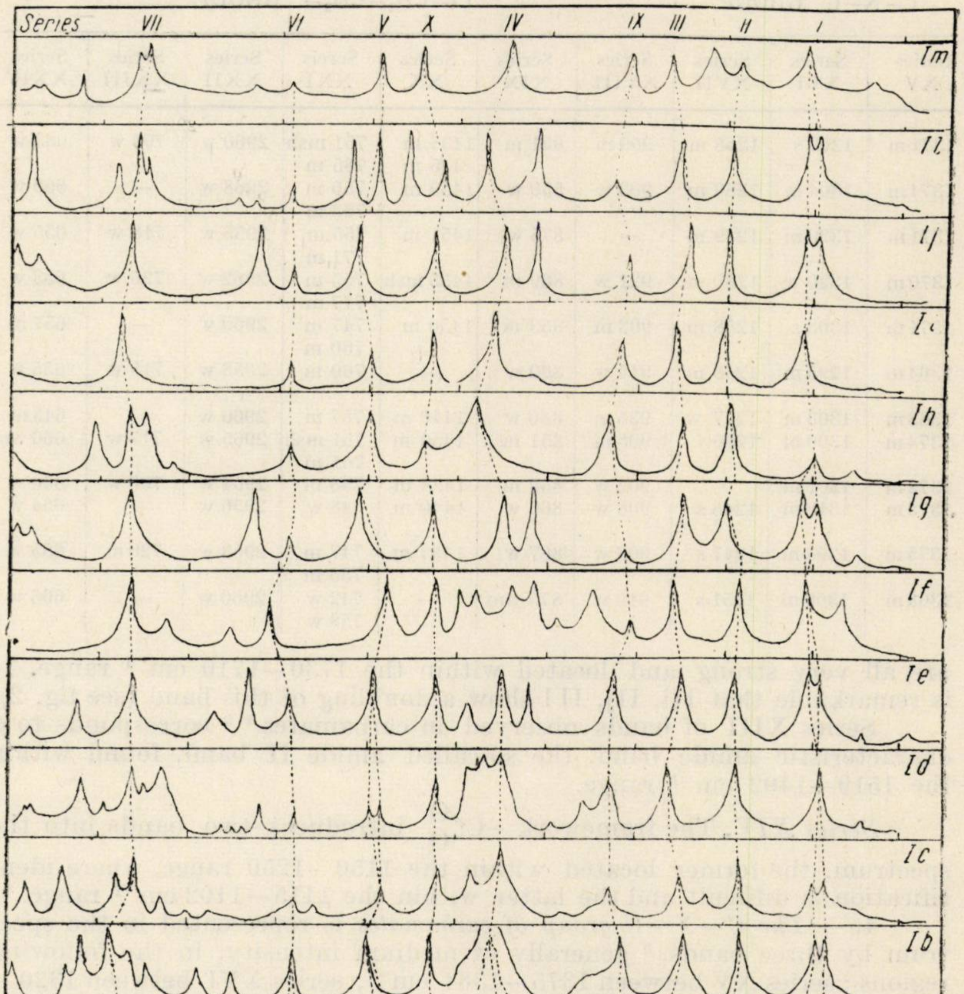


Fig. 1. — The infrared spectra of some *p*, *p′*-dihydroxydiphenyl derivates within the range 700—1700 cm^{-1}.

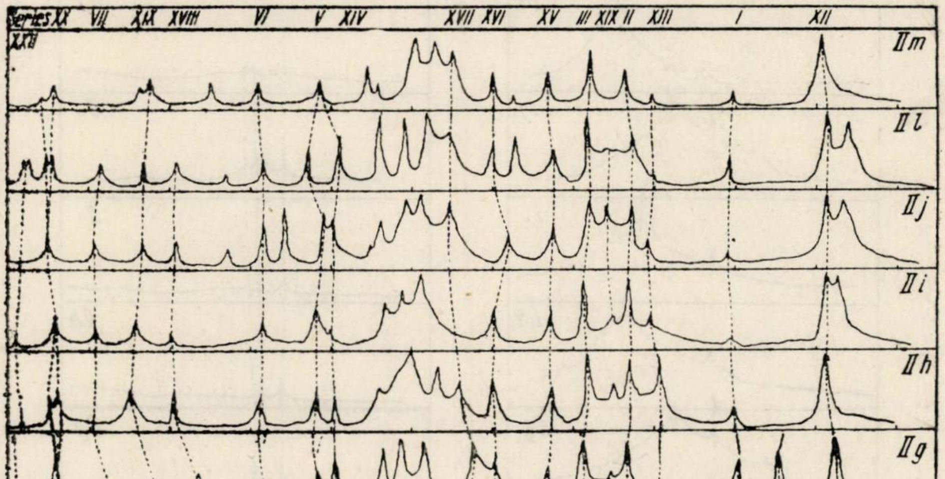


Fig. 2. – The infrared spectra of some *p, p′*-bis[N, di(2-chloroethyl)-carbamyl] derivates within the range 700–1800 cm^{-1}.

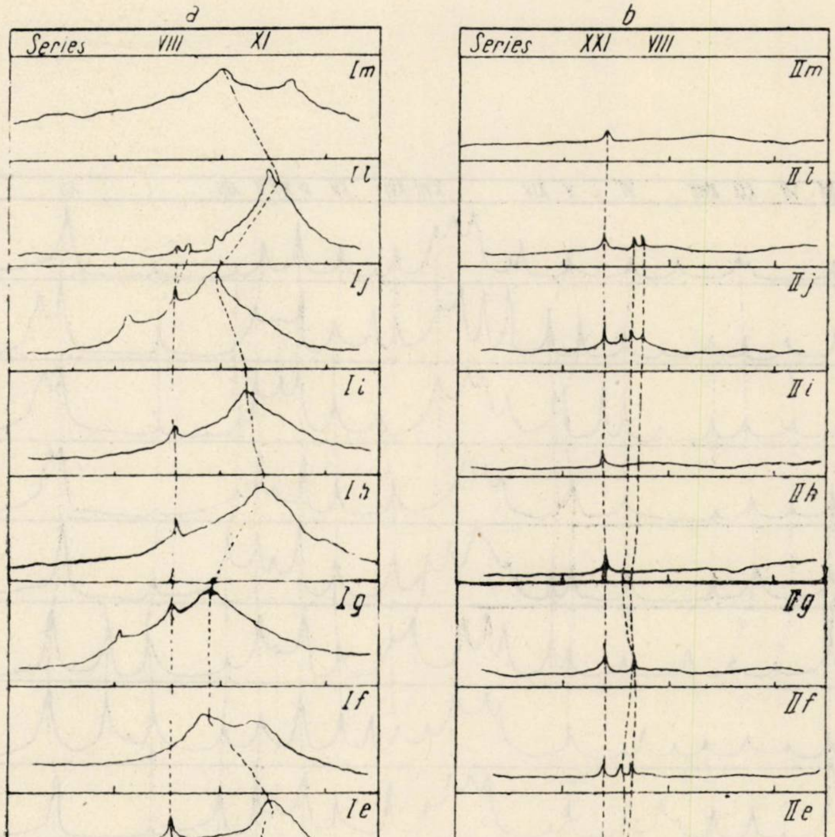


Fig. 3. — The stretching vibration bands ν_{O-H} and ν_{C-H} of type I and type II compounds.

Series XX is due to the deformation vibration of the CH_2 group consisting of medium intensity bands and placed within the 1 451—1 432 cm^{-1} range. Some compounds do not show this band probably covered by the II and III series of aromatic vibrations.

Series XXI is constituted of bands arising from the rocking vibration of CH_2 group. [11,12,6] In most of the compounds this band appears in doublet form and is placed within the 774—742 cm^{-1} range.

Series XXII is determined by the vibrational stretching bands ν_{C-H} of disubstituted ethane [10,6] being placed within the 2 968—2 953 cm^{-1} range.

Series XXIII and series XXIV of bands may be attributed to a stretching vibration ν_{C-Cl}, corresponding to the two rotational configurations of the N—C—C—Cl chain. Series XXIII may attach itself to the "anti" configuration and is placed within 726—705 cm^{-1}, while series XXIV may attach itself to the "gauche" configuration, being found between 666—643 cm^{-1}. [10,13]

6. — *The X groups* have characteristic absorption bands, which persist in the passage from p,p'-dihydroxydiphenyl derivates to the corresponding carbamates (see figs. 1,2).

The CH_2 group appears in the infrared spectrum with a band at 780 cm^{-1} for p,p'-dihydroxydiphenyl methane. A comparison with rocking vibrations of dichloromethane (899 cm^{-1}), [14] dibromomethane (813 cm^{-1}) [15] and diiodomethane (717 cm^{-1}) [16] of the CH_2 group shows that the I_b compound vibration at 780 cm^{-1} is also a rocking vibration. For carbamate this band is obscured by the γ_r group CH_2 vibration of the 2-chloroethyl group. Regarding the δ_{CH_2} deformation vibration, this is obturated by series III of the aromatic ring at p,p'-dihydroxymethane and by the same vibration of the 2-chloroethyl group for carbamate.

The $CH-CCl_3$ contribute to the absorption spectrum with two characteristic bands : the former from the ν_{C-C} vibration at 864 cm^{-1} for p,p'-dihydroxyphenyl-1,1,1-trichloroethane and the latter from the ν_{C-Cl} stretching vibration at 719 cm^{-1}. [10, 17] For the carbamates the two bands are kept.

The $C = CCl_2$ shows two characteristic bands. A very weak band corresponding to the $\nu_{C=C}$ stretching vibration at 1 656 cm^{-1} for p,p'-dihydroxyphenyl-1,1-dichloroethylene, which does not appear in the spectrum [6] for the II_b compound. The second band corresponds to the ν_{C-Cl} stretching vibration identified for the I_d compound at 980 cm^{-1}, keeping unchanged for the II_b compound.[18]

---

[12] S. KRIMM, C. Y. LIANG and G. B. B. M. SUTHERLAND, *J. Chem. Phys.*, **25**, 549 (1956).

[13] N. B. COLTHUP, L. H. DALY and S. E. WIBERLEY, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Acad. Press, New York, 1964, p. 315, 244, 275.

[14] G. HERZBERG, „Molecular Spectra and Molecular Structure", vol. II, ed. VII, D. Van Nostrand Comp., New York , 1956, p. 317.

[15] E. K. PHYLER, W. H. SMITH and N. ACQUENSTA, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **44**, 503 (1950).

[16] F. L. VOELZ, F. F. CLEVELAND, A. G. MEISTERN and R. B. BERNSTEIN, *J. Opt. Soc. Amer.*, **43**, 1061 (1953).

[17] D. C. SMITH, G. M. BROWN, J. R. NIELSEN, R. M. SMITH and C. Y. LIANG, *J. Chem. Phys.*, **20**, 473 (1952).

[18] D. E. MANN and E. K. PLYLER, *J. Chem. Phys.*, **26**, 773 (1957).

The $-CH=CH-$ *p,p'*-dihydroxytilbene mainly consists of the *trans* form, this being more stable. This results from the study of the infrared absorption spectrum that shows a characteristic band at 965 cm $^{-1}$ corresponding to the out-of-plane deformation of the CH bond of 1,2 disubstituted ethylene .[19] The in-plane deformation band at 1 280 cm^{-1} also shows the presence of the *trans* form. [6] The corresponding carbamate keeps the deformation band at 965 cm $^{-1}$.

The $-CH=CH-CO-CH=CH-$ shows two bands in the spectrum which appear in both types of compounds, as follows : the ketone group CO yields a band at 1 633 cm^{-1} for *p,p'*-dihydroxydibenzyliden ketone, and for the corresponding carbamate at 1 655 cm^{-1}. The band of out-of-plane deformation vibration of the CH bond lies at 992 cm^{-1}, thus displaced towards higher frequencies in comparison with the ethylene group of stilbene, because of the conjugation with the CO grouping.[6] It has almost the same position for both types of compounds.

CO. At *p,p'*-dihydroxybenzophenone there art two characteristic bands for the CO group : the former corresponding to the $\nu_{C=O}$ stretching vibration at 1 650 cm^{-1} [13, 20] and the latter to the vibration of the aromatic carbon and ketonic carbon bond at 1 283 cm^{-1}, [13] unchanged in the carbamate.

SO. The *p,p'*-bis [N-di (2-chloroethyl) carbamyl] diphenylsulphoxide shows a band at 1 149 cm^{-1}, that may be determined [21] by the SO group.

For the *p,p'*-dihydroxydiphenyl sulphoxide this band shifts to the lower frequencies due to the hydrogen bond.

SO_2. The symmetrical and antisymmetrical stretching bands attributed by K. C. Schreiber [22] to the SO_2 group at 1 153 and 1 313 cm^{-1} also appear in our compounds. We find them at 1 142 cm^{-1} and 1 288 cm^{-1} for I_1 compounds, then at lower frequencies probably due to the formation of some interatomic hydrogen bonds and for the corresponding carbamate at 1 159 and 1 327 cm^{-1}.

$-N=N$. From D. Hadzi's indications [23]the azo-group yields a band which may lie within the 1 600 − 1 400 cm^{-1} range, but which is not definitely located. It results that the 1 482 cm^{-1} band of *p,p'*-dihydroxyazobenzene may be determined by the $\nu_{N=N}$ vibration. In the case of carbamate this band cannot be distinguished being covered by the aromatic ring vibration bands.

DISCUSSIONS

The above results permit to suppose that at *p,p'*-dihydroxydiphenyl derivates the X grouping variation influences the aromatic ring vibration, corresponding to the first bands series. This appears as a doublet only when the X group has a double bond which may be conjugated with aromatic ring.[24] We can also observe that the breadth of ranges where the aromatic ring bands of type I compounds are located, are larger than the range of the same bands of type II compounds (see table 4). It results that in *p,p'*-[N-di (2-chloroethyl) carbamyl] derivates the band series frequencies of the aromatic ring are less influenced by the X grouping, are more stable in position, and for the II, III, V, VII series, a slight shift takes place towards the lower frequencies. This may be due to the fact, that by substituting the carbamyl group for hydrogen in dihydroxydipehnyl derivates, the mass of the substitute of the aromatic ring increases, probably influencing those vibrations due to the mixing effect.

---

[19] W. H. Thompson, E. E. Vago, M. C. Corfield and S. F. D. Orr, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 214.

[20] N. Lozac'h and G. Guillonzo, *Bull. Soc. Chim. France*, **1957**, 122.

[21] E. D. Amstutz, I. M. Munsberger and J. J. Chessick, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1220 (1951).

[22] K. C. Schreiber, *Analyt. Chem.*, **21**, 1168 (1949).

[23] D. Hadzi, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 2143.

Table 4

The range breadths for aromatic band expressed in cm^{-1}

	Series I	Series II	Series III	Series V	Sereis VI	Series VII
Compounds type I range	1616−1576 (40)	1518−1493 (25)	1456−1428 (28)	1136−1086 (50)	1021−1005 (16)	850−813 (37)
Compounds type II range	1608−1590 (18)	1473−1463 (10)	1420−1409 (11)	1092−1072 (20)	1021−1008 (13)	825−800 (25)

Regarding the hydroxyl group, the spectra analyses of *p,p'*-dihydroxydiphenyl derivates, as compared to corresponding spectra of *p,p'* dimetoxydiphenyl derivates (see table 5), show that series IX bands disappear in the later one. From this it results,[13] that out of the two vibrations represented by IX and X series, the IX series vibration represents a δ_{OH} deformation vibration, and X series band vibration a ν_{C-O} stretching vibration.

Table 5

Infrared characteristic absorption bands of some dihydroxydiphenyl and dimetoxydiphenyl derivates within 1500—1100 cm^{-1} range

X	Type	Series V	Series X	Series IV	Series IX	Series III
$CH-CCl_3$	Dihydroxy	1115	1183 1217	1248	1370	1448
	Dimetoxy	1110	1185	1255 1310		1462
$C=CCl_2$	Dihydroxy	1112	1175 1210 1230	1250 1305	1370	1440
	Dimetoxy	1112	1178	1257 1278 1305		1442
$C=O$	Dihydroxy	—	1170 — —	1250 1283 —	1385	1450
	Dimetoxy	1120 1152	1174 — —	1258 1298 1310	—	1420

---

[24] R. S. Rasmussen, D. D. Tunicliff and R.R. Brattain, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1068 (1949).

In the 2-chloroethyl group bands of XXI series are shown as a doublet (see table 3). By analogy with the spectra of solid paraffin[12] this doublet may be explained as the neighbourhood effect of the two adjacent 2-chloroethyl groups.

Also the appearance of XVIII and XIX band series of ν_{C-C} stretching vibrations belonging respectively to the "anti" and "gauche" configuration is in agreement with the appearance of XXIII and XXIV band series, corresponding to the $_{C-Cl}$ stretching vibration, which are characteristic of "anti" and "gauche" forms of chloroethyl.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1011–1017 (1966)

COMBINAISONS COMPLEXES DES THIOSEMICARBAZONES. I

LES REINECKATES VANILLINE-THIOSEMICARBAZONE MÉTALLIQUES

I. GRECU et MARIA NEAMŢU

Faculté de Pharmacie, Laboratoire de Chimie Minérale, Cluj

Reçu le 27 avril 1965

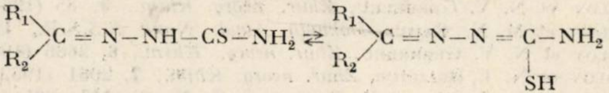
On décrit les reineckates métalliques des vanilline-thiosemicarbazones, (V.T.S.C.), de nouvelles combinaisons complexes à cation et anion complexe de type : $[Me(V.T.S.C.)_n\,Cr(NCS)_4\,(NH_3)_2]_m$, où Me = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+} n et $m = 1$ pour le complexe de plomb et 2 pour les autres complexes. On expose les méthodes de préparation, les résultats analytiques et quelques propriétés physico-chimiques, ainsi que la solubilité, leur comportement au chauffage et les spectres d'absorption en I.R.

La découverte de l'action antituberculeuse des thiosemicarbazones est étroitement liée aux études faites par Domagk et ses collaborateurs [1–4] sur les sulfamides.

En partant du thiosemicarbazone de la benzaldéhyde, considéré comme un précurseur de l'anneau thiodiazolique, qui a le cycle ouvert [5] par des substitutions diverses dans le noyau aromatique, on a synthétisé d'autres thiosemicarbazones. Parmi ces dérivés, les plus actifs sont ceux qui contiennent dans la position *para*, un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre.

On a expérimenté par voie clinique sur plusieurs dérivés des thiosemicarbazones comme : TB_I, TB_{II}, TB_{III}, TB_{IV}, TB_V, TB_{VI}, parmi lesquels le thiosemicarbazone du *para*-acétyl-amino-benzaldéhyde (TB_I) s'est avéré le plus actif.

Puisque les thiosemicarbazones des aldéhydes et des cétones peuvent réagir sous deux formes tautomères, qui se trouvent en équilibre :



$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>C=N-NH-CS-NH_2 \rightleftarrows \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>C=N-N=\underset{\displaystyle SH}{\underset{|}{C}}-NH_2$$

---

[1] G. Domagk, R. Behnisch, F. Mietzsch et H. Schmidt, *Naturwiss.*, **33**, 315 (1964).

[2] G. Domagk, R. Behnisch, F. Mietzsch et H. Schmidt, *Angew. Chem.*, **60**, 113 (1948).

[3] G. Domagk, *Amer. Rev. Tuberc.*, **61**, 8 (1950).

[4] F. Mietzsch, *Angew. Chem.*, **63**, 250 (1951).

[5] E. Ciorănescu, « Medicamente de sinteză ». Ed. Tehnică, Bucarest, 1957, p. 560.

en permettant la formation d'un cycle pentatomique avec quelques ions métalliques, plusieurs auteurs,[6–10] en étudiant l'action biologique de mono- et dithiosemicarbazone de cuivre, supposent que, *in vivo*, ceux-ci agiraient grâce à leurs propriétés chelatisantes. En fixant des ions métalliques comme ceux de Cu^{2+}, Mn^{2+} Fe^{3+} constituants de plusieurs enzymes, sous la forme de chelates stables, pourrait ainsi se produire l'arrêt de l'activité de certaines enzymes ayant un rôle important dans le métabolisme du bacille de Koch.

Dans la littérature de spécialité on a publié, les dernières années, plusieurs travaux,[11–21] concernant les complexes métalliques de certains thiosemicarbazones avec quelques indications sur les tendances de leur formation, leurs propriétés acido-basiques, leur structure, etc.

Une étude systématique des ceux-ci en fonction de la nature de l'aldéhyde ou de la cétone, de la nature et de la position des substituants dans la molécule de thiosemicarbazone, de l'influence de l'ion métallique et de l'anion, du solvant et du pH de la solution, ainsi que leurs éventuelles applications analytiques, n'ont pas été effectuées jusqu'à présent.

Nous nous sommes proposé d'étudier cette classe de substances systématiquement, en poursuivant les points de vue susmentionnés.

Dans ce travail on fait connaître les résultats concernant les reineckates métalliques de vanilline-thiosemicarbazone, inconnus jusqu'à présent dans la littérature de spécialité.

Ils ont la formule générale :

$$[Me\,(V.T.S.C.)_n]\,[Cr\,(NH_3)_2\,(NCS)_4]_m$$

où :

$$Me = Cu^{2+},\ Zn^{2+},\ Cd^{2+},\ Hg^{2+},\ Pb^{2+}$$

$$V.T.S.C. = \text{vanilline-thiosemicarbazone}$$

n et m ont la valeur deux pour les quatre premiers ions et un pour le plomb.

Leur préparation a été faite par l'action des quantités stœchiométriques de vanilline-thiosemicarbazone et du sel Reinecke, dissoutes dans l'alcool de 96°, sur les nitrates et acétates des métaux respectifs en solution aqueuse.

---

[6] H. Böhr, *Z. anorg. allg. Chem.*, **268**, 351 (1952).

[7] B. A. Gingras, R. W. Hornal et C. H. Bayley, *Canad. J. Chem.*, **38**, 712 (1960).

[8] B. A. Gingras, T. Suprunchuk et C. H. Bayley, *Canad. J. Chem.*, **40**, 1053 (1962).

[9] G. Böhr et E. Schleitzer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **278**, 136 (1955).

[10] B. A. Gingras, R. L. Samarjan et C. H. Bayley, *Canad. J. Chem.*, **39**, 973 (1961).

[11] A. V. Ablov et N. V. Gerbeleu, *Zhur. neorg. Khim.*, **9**, 85 (1964).

[12] A. V. Ablov et M. N. Samus, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **123**, 457 (1958).

[13] A. V. Ablov et N. V. Gerbeleu, *Zhur. neorg. Khim.*, **6**, 2686 (1961).

[14] A. V. Ablov et N. I. Beliciuc, *Zhur. neorg. Khim.*, **7**, 2061 (1962).

[15] C. B. Knobler, Y. Okaya et R. Pepinsky, *Z. Kryst.*, **111**, 385 (1959).

[16] L. Cavalca, M. Nardeli et G. Fava, *Acta Cryst.*, **13**, 125 (1960).

[17] Stankoviansky et S. Carsky, *Chem. Zvesti*, **15**, 36 (1961).

[18] H. El Khadem et M. F. Iscander, *Z. anorg. allg. Chem.*, **325**, 73 (1963).

[19] B. A. Gingras et A. F. Siriani, *Canad. J. Chem.*, **42**, 16 (1964).

[20] J. Dick, *Farmacia*, **8** (1960).

[21] T. A. Preobrazhen kaya, *Chem. Abstr.*, **60**, 14102 (1964).

Les reineckates vanilline-thiosemicarbazone métalliques sont des substances microcristallines, de couleur rose pour ceux de zinc, cadmium et mercure, orange pour ceux de plomb et verte pour ceux de cuivre. Ils sont difficilement solubles dans l'eau, alcool, acétone à froid, assez solubles en alcool chaud.

Au milieu de formation et à l'air ils sont stables. Au chauffage, ils se décomposent à des températures variables comme on peut l'observer dans les thermogrammes respectifs (fig. 1—3). Dans l'intervalle de température compris entre 590° pour le complexe de cadmium et 760° pour le complexe de cuivre, ils se transforment dans les oxydes respectifs.

Les thiosemicarbazones fonctionnent comme des ligands bidentés à cause des deux points de coordination dont ils disposent.

En étudiant les spectres d'absorption en I.R. de l'un des dérivés thiocarbonyliques, qui contiennent le groupement C = S lié à un ou deux atomes d'azote, Rao [22] indique l'existence des trois bandes caractéristiques dans les régions :

$$1\,395-1\,570 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } -\overset{|}{N}-C=S \quad \text{(I)}$$

$$1\,270-1\,420 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } -\overset{\diagdown}{N}-C=S \quad \text{(II)}$$

$$940-1\,140 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } -\overset{\diagdown}{N}-C=S \quad \text{(III)}$$

Suzuki [23] montre qu'en outre de ces bandes tous les dérivés thiocarbonyliques avec azote présentent encore une bande dans les régions 850——680 cm^{-1}. Elle peut être considérée comme une bande $-\overset{|}{N}-C=S$ (IV) et elle est due aux vibrations couplées, dans lesquelles la vibration qui correspond à la liaison C = S a une grande contribution.

Les fréquences caractéristiques aux spectres d'absorption en I.R. du vanilline-thiosemicarbazone et aux complexes décrits dans ce travail sont mentionnées dans le tableau 1, utilisant comme point de comparaison les spectres des thiosemicarbazides indiqués dans la littérature. [22-24]

Tableau 1

Les fréquences des complexes décrits

N°	Combinaisons	Vibrations couplées (mixtes) $-\overset{|}{N}-C=S$ cm^{-1}			
		I	II	III	IV
1	Thiosemicarbazides [22-24]	950—1 020	1 330	1 490—1 550	850—680
2	Vanilline-thiosemicarbazone	1 030	—	1 470	780
3	$[Cu\ (V.T.S.C.)_2]R^*_2$	1 030	—	1 435	750
4	$[Cd(V.T.S.C.)]_2R_2$	1 030	—	1 435	750
5	$[Hg\ (V.T.S.C.)_2]R_2$	1 030	—	1 440	750
	$R = [Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^-$				

[22] C. N. R. Rao, *Canad. J. Chem.*, **42**, 36 (1964).

[23] I. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1286 ; 1449 ; 1456 (1962).

[24] C. N. R. Rao, *Spectrochim. Acta*, **18**, 541 (1962).

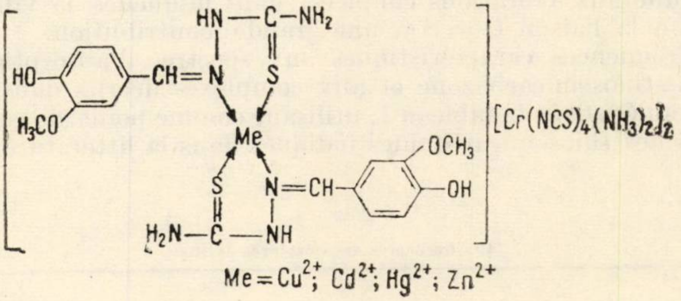
En comparant les spectres et les chiffres consignés dans le tableau 1 on n'aperçoit aucun déplacement de la bande correspondante aux vibrations couplées (mixtes) $=N-C=S$ qui se trouvent tant pour le vanilline-thiosemicarbazone que pour les complexes étudiés à 1 030 cm^{-1}.

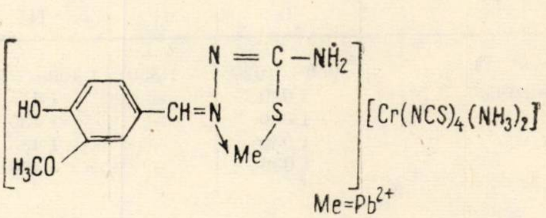
Les bandes de vibrations couplées $=N-C=S$ (III), dues aux vibrations $C=S$ et $-NH_2$ qui se trouvent aux thiosemicarbazides [22-24] à 1 490—1 550 cm^{-1} et au vanilline-thiosemicarbazone à 1 470 cm^{-1} sont déplacées dans les complexes décrits dans ce travail avec 30—35 cm^{-1} vers des numéros d'onde plus petits.

On observe un déplacement du même ordre aux bandes correspondantes aux vibrations couplées (mixtes) $=N-C=S$ (IV). Ces déplacements sont dus, probablement au groupe $C = S$ et $-NH$ cointéressés dans les liaisons coordinatives avec le générateur de complexe.

Dans le spectre I.R. du complexe de plomb on ne remarque pas de bandes correspondantes à ceux-ci, excepté la bande qui se trouve autour de 1440 cm^{-1} correspondante aux vibrations couplées $-N-C=S$(III), qui est faible.

En tenant compte de ces indications, des résultats analytiques concernant le rapport des composants, ainsi que des formulaires donnés dans la littérature à certains complexes des certains semicarbazones, [18-21,25] nous supposons que les reineckates des vanilline-thiosemicarbazones métalliques synthétisés et décrits dans ce travail, pourraient être formulés ainsi :





---

[25] H. El Khadem, M. F. Iscander, et S. E. Zayan, *Z. anorg. allg. Chem.*, **320**, 261 (1963).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. $[Cu(V.T.S.C.)_2]\ [Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2 \cdot H_2O$

Préparation. On dissout 0,36 g Cu $(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ dans 20 ml d'eau distillée chaude et on le traite, en agitant, avec une solution dans laquelle on a dissous 0,70 g de sel de Reinecke et 0,45 g vanilline-thiosemicarbazone dans 25 ml alcool de 95°. De cette solution (pH $\sim$ 5) on sépare immédiatement un précipité que l'on filtre par un entonnoir de Büchner; on le lave à plusierus reprises avec de l'eau distillée puis avec une solution qui contient 5 ml alcool de 95° et 95 ml d'eau, puis avec un peu d'éther. On le sèche à l'air sur une plaque poreuse ou en vide.

Analyse : $[Cu(V.T.S.C.)_2][Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2 \cdot H_2O$

Calculé : Cu 5,44 ; Cr 8,92 ; S 27,51 ; N 21,59

Trouvé : Cu 5,93 ; Cr 9,32 ; S 28,10 ; N 22,12.

Propriétés. C'est une poudre vert foncé, difficilement soluble dans l'eau à froid et à chaud et en acétone, assez soluble dans l'alcool à chaud.

Le complexe est stable au chauffage jusqu'à 60° : entre 60 – 80° il perd une molécule d'eau, puis la substance anhydre reste stable jusqu'à 110° quand commence une décomposition lente jusqu'à 760°. Au-dessus de 760° son poids se maintient constant (fig. 1).

...Le résidu pèse 27,4 mg et il est formé de $CuO-Cr_2O_3$. De 117,4 mg complexe pesé on a calculé 27,94 mg $CuO.Cr_2O_3$.

2. $[Cd(V.T.S.C.)_2][Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$

Préparation. On dissout 0,46 g Cd $(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ dans 20 ml d'eau distillée là chaud, puis on ajoute goutte à goutte une solution dans laquelle on a dissous 0,70 g de se Reinecke et 0,45 g vanilline-thiosemicarbazone dans 30 ml alcool de 95°. Le précipité obtenu dans cette solution (pH $\sim$ 5,5) est traité selon les mêmes procédés qu'au point N° 1.

Analyse : $[Cd(V.T.S.C.)_2][Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$

Calculé : Cd = 9,38 ; Cr = 8,68 ; S = 26,71 ; N = 21,04

Trouvé : Cd = 9,26 ; Cr = 8,82 ; S = 27,20 ; N = 21,98

Propriétés. C'est une poudre rose pâle difficilement soluble dans l'eau à froid et à chaud. Elle est soluble dans l'alcool à chaud. Au chauffage, le complexe est stable jusqu'à 40°, puis il se décompose brusquement jusqu'à 100° (il perd 22,42% de son poids). Entre 100 – 590° la décomposition est lente, puis son poids reste constant (fig. 2).

Le résidu pèse 27,6 mg et il est formé de $CdO.Cr_2O_3$. De 136,3 mg complexe pesé on a calculé 26,84 mg.

3. $[Zn(V.T.S.C.)_2][Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$

Préparation. On dissout 0,72 g Zn $(CH_3COO)_2$ dans 30 ml d'eau distillée. A la solution chauffée on ajoute une solution qui contient 0,55 g vanilline-thiosemicarbazone et 0,57 g de sel Reinecke dans 25 ml alcool à 95°. De la solution obtenue (pH $\sim$ 4,5) on sépare après quelque temps un précipité rose qui est traité de la même façon qu'au point n° 1.

Analyse : $[Zn(V.T.S.C.)_2][Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$

Calculé : Zn = 5,68 ; Cr = 9,03 ; S = 27,80 ; N = 21,91.

Trouvé : Zn = 5,47 ; Cr = 8,70 ; S = 28,49 ; N = 21,02

Propriétés. C'est une poudre rose, difficilement soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool à chaud et dans l'acétone.

Au chauffage le complexe est stable jusqu'à 70° ; entre 70—650° suit une décomposition lente avec la participation de composants organiques, mais le thermogramme n'indique aucune combinaison intermédiaire bien définie. Au-dessus de 650° son poids se maintient constant (fig. 3).

Le résidu pèse 8,80 mg. De 42,9 mg complexe pesé on a calculé 8,67 mg $ZnO.Cr_2O_3$.

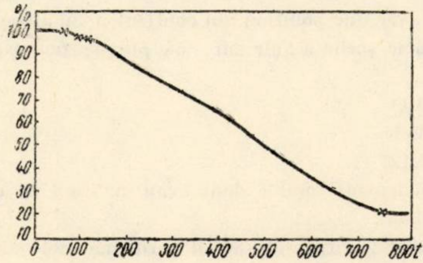


Fig. 1. — Thermogramme du $[Cu(V.T.S.C.)_2]$ $[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2.H_2O$.

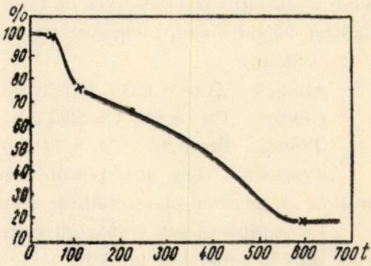


Fig. 2. — Thermogramme du $[Cd(V.T.S.C.)_2]$ $[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$.

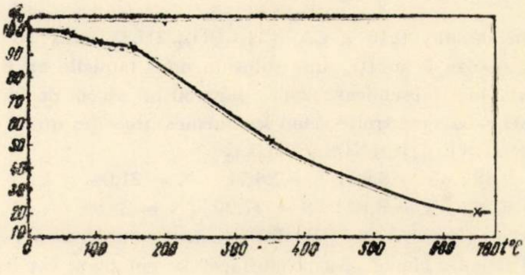


Fig. 3. — Thermogramme du $[Zn(V.T.S.C.)_2]$ $[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$

4. $[Hg(V.T.S.C.)_2][Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$

Préparation. On dissout 0,41 g $HgCl_2$ dans 20 ml d'eau distillée, à chaud, puis on ajoute, en agitant continuellement, une solution qui contient 0,20 g de sel Reinecke et 0,45 g vanilline-thiosemicarbazone dans 25 ml alcool de 95°. Le précipité obtenu dans la solution ($pH \sim 4$) est traité selon les mêmes procédés que les autres complexes.

Analyse : $[Hg(V.T.S.C.)_2][Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$

Calculé : Hg = 15,59 ; Cr = 8,08 ; S = 24,85 ; N = 19,60

Trouvé : Hg = 16,13 ; Cr = 7,84 ; S = 25,46 ; N = 18,82

Propriétés. C'est une poudre rose pâle, difficilement soluble dans l'eau à froid et à chaud, assez soluble dans l'alcool à chaud et dans l'acétone.

5. $[Pb(V.T.S.C.)_2][Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$

Préparation. On dissout 0,66 g $Pb(NO_3)_2$ dans 20 ml d'eau distillée. La solution obtenue est chauffée et traitée avec 0,70 g de sel Reinecke et 0,45 g vanilline-thiosemicarbazone dissous dans 30 ml alcool de 95°. Le précipité obtenu dans la solution (pH$\sim$5,5) est filtré et traité de la même façon que le complexe de cuivre.

Analyse : $[Pb(V.T.S.C.)_2][Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$

Calculé : Pb = 27,61 ; Cr = 6,93 ; S = 21,34 ; N = 16,79

Trouvé : Pb = 27,08 ; Cr = 7,12 ; S = 22,05 ; N = 16,92

Propriétés. C'est une poudre orange, difficilement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à chaud.

Revue Roumaine de Chimie, 11, 1019 – 1023 (1966)

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES O,O-DIALCOYLESTERS DES ACIDES ARYLSULFONAMIDOPHOSPHORIQUES ET ARYLSULFONAMIDOTHIOPHOSPHORIQUES. II

LES CONSTANTES D'ACIDITÉ DES O,O-DIÉTHYLESTERS DE CERTAINS ACIDES ARYLSULFONAMIDOPHOSPHORIQUES DANS DES MÉLANGES ÉTHANOL-EAU

J. ZSAKÓ, M. GIURGIU, LUCREŢIA ALMASI et A. HANTZ

Faculté de Chimie de l'Université « Babeş-Bolyai », Cluj et Institut de Chimie, Filiale de Cluj

Reçu le 14 mars, 1966

On a déterminé les constantes de dissociation acide des O,O-diéthylesters des acides *p*-méthoxyphényl-, *p*-bromephényl-, *p*-iodephényl- et phénylsulfonamidophosphorique, dans des mélanges éthanol-eau 50%, 70% et 90% respectivement, par voie potentiométrique. On a constaté que ces composés sont des acides plus forts que les dérivés correspondants de l'acide phénylsulfonamidothiophosphorique. La validité des équations de Hammet et d'Izmaïlov pour l'acidité des solutions de ces composés se maintient. Nous avons proposé une équation pour la variation du pK de ces acides en fonction de la nature du substituant et de la composition du solvant.

Dans une note précédente [1] nous avons étudié l'influence du substituant X sur l'acidité des composés $p\text{-X}-C_6H_4SO_2-NH-P(S)(OC_2H_5)_2$, ayant un atome d'hydrogène ionisable lié à l'azote et nous avons constaté la validité de l'équation de Hammet. En même temps, nous avons démontré que l'acidité de ces composés varie avec la composition du solvant d'après l'équation d'Izmaïlov.

Dans le présent travail on a déterminé les constantes de dissociation des composés analogues, dans lesquels le groupement P=S a été remplacé par le groupement P=O. Nous avons déterminé par voie potentiométrique l'activité des ions d'hydrogène dans des mélanges de $p\text{-X}-C_6H_4SO_2-NH-P(O)(OC_2H_5)_2$ avec NaOH au voisinage du point de semi-équivalence (X = H, Br, I et OCH_3). On a choisi des mélanges éthanol-eau de 50, 70 et 90%, puisque nos composés HY sont peu solubles en eau.

---

[1] J. Zsakó, L. Almasi, M. Giurgiu et A. Hantz, *Zhur. obshchei Khim.*, **35**, 1866 (1965).

Pour calculer la constante de dissociation, nous avons utilisé l'équation générale des équilibres acido-basiques.[2] En cas d'un acide monobasique HY, neutralisé partiellement par NaOH, cette équation peut être écrite sous la forme suivante :

$$a_{\mathrm{H^+}} + f_{\mathrm{H^+}}[\mathrm{NaOH}] = f_{\mathrm{H^+}}[\mathrm{HY}]\frac{\mathrm{K}f_{\mathrm{X^-}}^{-1}}{a_{\mathrm{H}}f_{\mathrm{HY}}^{-1} + \mathrm{K}f_{\mathrm{Y^-}}^{-1}} + \frac{\mathrm{P}}{a_{\mathrm{H^+}}} \qquad (1)$$

où dans les crochets droits on a donné les concentrations analytiques des électrolytes correspondants ; $f_{\mathrm{H^+}}$, $f_{\mathrm{Y^-}}$ et f_{HY} sont les coefficients individuels d'activité des ions et des molécules non dissociées HY ; K est la constante d'acidité :

$$\mathrm{K} = \frac{a_{\mathrm{H^+}} \cdot a_{\mathrm{X^-}}}{a_{\mathrm{HY}}} \qquad (2)$$

et P est le produit ionique du solvant.

Dans le mélange tampon qui se forme, le milieu ayant caractère acide, le dernier terme du membre droit de l'équation (*1*) peut être négligé. On peut admettre que le coefficient d'activité $f_{\mathrm{HY}} = 1$ et les coefficients individuels $f_{\mathrm{H^+}}$ et $f_{\mathrm{Y^-}}$ peuvent être remplacés par le coefficient moyen d'activité $f_{\pm}$. Ainsi on obtient pour la constante de dissociation la formule :

$$\mathrm{K} = f_{\pm}\frac{a_{\mathrm{H^+}}([\mathrm{H^+}] + [\mathrm{NaOH}])}{[\mathrm{HY}] - [\mathrm{NaOH}] - [\mathrm{H^+}]}. \qquad (3)$$

Dans une première approximation on peut admettre que $f_{\pm}$ est égal au coefficient moyen d'activité des ions dans des solutions éthanolo-aqueuses de HCl, ayant la même force ionique. Utilisant les valeurs $a_{\mathrm{H^+}}$, obtenues à l'aide de nos données expérimentales, il est possible de calculer la force ionique et $f_{\pm}$ peut être obtenu par interpolation graphique à l'aide des données tabéllées.[3] De ces valeurs, la formule (*3*) nous permet de calculer la constante d'acidité.

D'après l'équation d'Izmaïlov,[4] entre la constante d'acidité d'un acide dans l'eau ($\mathrm{pK_{H_2O}}$) et la constante d'acidité du même acide dans le solvant M ($\mathrm{pK_M}$), existe la relation suivante :

$$\mathrm{pK_M} - \mathrm{pK_{H_2O}} = \lg f_{0\mathrm{H^+}} + \lg\frac{f_{0\mathrm{Y^-}}}{f_{0\mathrm{HY}}} \qquad (4)$$

où $f_{0\mathrm{H^+}}$, $f_{0\mathrm{Y^-}}$ et $f_{0\mathrm{HY}}$ sont les coefficients d'activité des particules $\mathrm{H^+}$, $\mathrm{Y^-}$ et HY, définis de manière que l'expression $RT \lg f_0$ donne la variation du potentiel chimique alors qu'un ion-gramme, ou molécule-gramme de ces particules passe d'une solution aqueuse infiniment diluée à une solution infiniment diluée dans le solvant M.

---

[2] J. Zsakó, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **1960**, 13.

[3] « Spravochnik Khimika », Goskhimizdat, T. III, 1952, p. 474.

[4] N. A. Izmaïlov, « Elektrokhimia rastvorov », Izd. Kharkovsk. Univ., Kharkov, 1959, p. 795.

Les valeurs lg f_0 sont données par V. V. Alexandrov et N. A. Izmaïlov,[5] de sorte que le premier terme du membre droit de l'équation (*4*) soit connu. Nous avons admis[6] que le deuxième terme est proportionnel à la partie électrique du lg $f_{0_{H^+}}$, calculée par Izmaïlov[4] pour l'ion d'hydrogène. Ainsi l'équation (*4*) peut s'écrire sous la forme :

$$pK_M - pK_{H_2O} = \lg f_{0H^+} + \alpha \lg f_0^{el} \qquad (5)$$

L'influence du substituant X sur l'acidité est exprimée par l'équation de Hammet[7]

$$\lg K_X - \lg K_H = \rho\,\sigma \quad \text{ou} \quad pK_X = pK_H - \rho\,\sigma \qquad (6)$$

où K_H est la constante de dissociation du dérivé non substitué.

À notre avis,[1] le facteur de proportionnalité α dans l'équation (*5*) doit être aussi une fonction linéaire de la « constante de substituant » σ de Hammet :

$$\alpha_X = \alpha_H - \rho_\alpha \sigma \qquad (7)$$

Ainsi l'acidité d'une classe d'acides, ayant la même structure, mais de différents substituants, dans un solvant quelconque, peut se calculer à l'aide de l'expression (*8*), résultée des équations (*5*), (*6*) et (*7*) :

$$(pK_X)_M = (pK_H)_{H_2O} + \lg f_{0H^+} + \alpha_H \lg f_0^{el} - (\rho_{H_2O} + \rho_\alpha \lg f_0^{el})\,\sigma \qquad (8)$$

Pour la « constante de réaction » ρ, présente dans (*6*), nous avons :

$$\rho_M = \rho_{H_2O} + \rho_\alpha \lg f_0^{el} \qquad (9)$$

Nous avons calculé de nos données expérimentales, à l'aide de l'équation (*3*), les constantes de dissociation des composés étudiés. Les valeurs sont données dans la figure 1 ; en fonction des constantes σ, on observe une dépendance approximativement linéaire.

Utilisant la méthode des moindres carrés, nous avons obtenu les équations des droites représentées sur la figure 1, c'est-à-dire des équations du type (*6*), les constantes de réaction ρ_M et les valeurs $(pK_H)_M$ les plus probables.

Employant les valeurs les plus probables, données par ces équations du type (*6*), pour le pK de ces composés dans les solvants utilisés, on a calculé sur la base de l'équation (*5*), à l'aide de la méthode des moindres carrés, les valeurs du pK_{H_2O} et les valeurs de la constante α pour tous les dérivés étudiés. Les valeurs α nous ont permis de calculer α_H et ρ_α de l'équation (*7*), obtenant les valeurs $\alpha_H = 0{,}38$ et $\rho_\alpha = 1{,}1$, c'est-à-dire :

$$\alpha = 0{,}38 + 1{,}1\sigma \qquad (10)$$

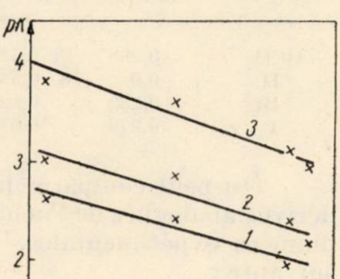


Fig. 1. — La dépendance du pK de σ dans des mélanges éthanol-eau. 1—50 %, 2—70 %, 3—90 %.

---

[5] V. V. Alexandrov et N. A. Izmaïlov, *Zhur. fiz. Khim.*, **32**, 404 (1958).

[6] J. Zsakó, L. Almasi, M. Giurgiu et A. Hantz, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **14**, 271 (1963).

[7] L. P. Hammet, « Physical Organic Chemistry », McGraw-Hill Book Comp., 1940, p. 186.

En même temps, nous avons obtenu à l'aide de l'équation (*6*) la constante de réaction ρ_{H_2O} dans l'eau, utilisant les valeurs du pK_{H_2O}. Pour le dérivé non substitué nous avons obtenu $(pK_H)_{H_2O} = 1{,}83$ et pour la constante de réaction de l'équation (*6*) dans l'eau, la valeur de $\rho_{H_2O} = 1{,}2$, c'est-à-dire dans l'eau nous avons :

$$pK_X = 1{,}83 - 1{,}2\sigma \qquad (11)$$

Ainsi, conformément à l'équation (*8*), la constante de dissociation des O,O-diéthylesters des acides arylsulfonamidophosphoriques, ayant le substituant X dans la position *para* du cycle benzénique, peut s'écrire :

$$(pK_X)_M = 1{,}83 + \lg f_{OH^+} + 0{,}38 \lg f_0^{el} - (1{,}2 + 1{,}1 \lg f_0^{el})\sigma. \qquad (12)$$

La constante de réaction, exprimée par (*9*), en fonction de la composition du solvant, peut s'exprimer par l'égalité suivante :

$$\rho_M = 1{,}2 + 1{,}1 \lg f_0^{el}. \qquad (13)$$

Le tableau 1 contient les constantes Hammet σ pour les substituants utilisés,[8] les valeurs de la constante α calculées avec (*10*), les pK pour les dérivés étudiés dans l'eau, dans des mélanges éthanol-eau 50, 70 et 90% et dans l'éthanol pur ($pK_{théor}$), calculés à l'aide de (*12*). Nous avons donné aussi les valeurs moyennes expérimentales (pK_{exp}) pour les mélanges éthanol-eau. On peut observer une concordance satisfaisante entre les valeurs expérimentales et théoriques.

Tableau 1

Les constantes de dissociation de O,O-diéthylesters d'acide arylsulfonamidophosphorique

X	σ	α	pK							
				éthanol						
			H_2O	50%		70%		90%		100%
				théor.	exp.	théor.	exp.	théor.	exp.	
OCH_3	−0,268	0,68	2,16	2,68	2,58	3,06	3,02	3,97	3,82	6,90
H	0,0	0,38	1,83	2,32	2,45	2,66	2,85	3,50	3,62	6,30
Br	0,232	0,12	1,55	2,00	1,92	2,31	2,38	3,08	3,08	5,77
I	0,276	0,07	1,49	1,94	—	2,25	2,14	3,00	2,93	5,67

On peut comparer nos résultats avec ceux obtenus dans le cas des dérivés analogues de l'acide arylsulfonamidothiophosphorique. Utilisant les données expérimentales,[1] on obtient au lieu de l'équation (*12*) l'égalité suivante :

$$(pK_X)_M = 2{,}08 + \lg f_{OH^+} + 0{,}91 \lg f_0^{el} - (1{,}14 + 1{,}1 \lg f_0^{el})\sigma \qquad (14)$$

et pour la constante de réaction dans le solvant M :

$$\rho_M = 1{,}14 + 1{,}1 \lg f_0^{el} \qquad (15)$$

On peut constater que les dérivés de l'acide phosphorique sont des acides plus forts que ceux de l'acide thiophosphorique. La constante de réaction est pratiquement la même, mais la valeur de la constante α est sensiblement différente pour les deux classes des composés.

---

[8] J. Hine, « Physical Organic Chemistry », McGraw-Hill Book Comp., 1956, p. 75.

Dans le tableau 2 nous avons donné les constantes de réaction ρ ($\rho_{\text{théor}}$) pour les dérivés de l'acide phosphorique, calculées par (*13*), comparées avec les valeurs déterminées expérimentalement (ρ_{exp}) ; les mêmes grandeurs ont été obtenues précédemment pour les dérivés de l'acide thiophosphorique [1] et, en vue de comparaison, pour l'acide benzoïque. [8]

Tableau 2

Les valeurs de la constante de réaction

		H_2O	Éthanol			
			50 %	70 %	90 %	100 %
Dérivés de l'acide phosphorique	(*13*)	1,20	1,39	1,50	1,79	2,26
	exp	—	1,32	1,54	1,73	—
Dérivés de l'acide thiophosphorique		1,14	1,33	1,44	1,73	2,20
Acide benzoïque		1,00	—	—	—	1,96

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les composés étudiés étaient synthétisés par la méthode décrite dans une note précédente. [9] Les constantes d'acidité étaient déterminées par voie potentiométrique, en mesurant la f.é.m. de la pile

$$\text{Pt} \mid H_2,\ \text{HCl}\ (0{,}01\ \text{M}) \mid \text{HY}(c_1),\ \text{NaY}(c_2),\ H_2 \mid \text{Pt} \qquad (16)$$

La f.é.m. était déterminée en réalité indirectement, en mesurant le potentiel de l'électrode d'hydrogène en HCl, et puis dans le mélange tampon HY—NaY, par rapport à l'électrode de calomel saturée. La f.é.m. de la pile (*16*) a été obtenue comme la différence de ces potentiels.

Les mesures ont été effectuées à 20°, en thermostat. Les mélanges tampons contenaient l'acide HY dans une concentration de $1{,}5.10^{-2}$—$2{,}2.10^{-2}$ M, et NaOH dans une concentration de $0{,}9.10^{-2}$—$1{,}1.10^{-2}$ M, ainsi que les mélanges HY—NaY résultés étaient presque équimolaires.

---

[9] L. Almasi et A. Hantz, *Chem. Ber.*, **98**, 617 (1965).

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Revue Roumaine de Chimie. **11**, 1019 – 1023 (1966)

[illegible] que la valeur de la constante [illegible] est [illegible] différente pour les deux classes des branches.

Dans le tableau 2 nous avons [illegible] les constantes de [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre de références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1983

1966 NOV 16

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compușilor organici ai fosforului și ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie**, vol. I (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 1–747 p. + 4 planches, 41 lei ; IIe vol., 1965, 748–2009 p., 1 pl., 56 lei ; IIIe vol., 1966, 2010–2783 p., 35 lei.

KAZIMIERZ GUMIŃSKI, **Termodinamica proceselor ireversibile** (Thermodynamique des processus irréversibles), 1964, 135 p., 6,50 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (La physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), 1964, 578 p., 35 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAȘ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois de Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei (épuisé).

SILVIA IONESCU, **Reacții chimice induse de radiațiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂȘCUȚIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanțelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

C. D. NENIȚESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (La nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 3,65 lei (épuisé).

C. A. RĂDULESCU, **Proprietățile țițeiurilor românești** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 1961, 357 p. + 9 pl., 19,90 lei (épuisé).

I. REICHEL, **Tehnologia colorantilor antrachinonici** (Technologie des colorants anthraquinoniques), 1961, 440 p. + 3 pl., 21,50 lei (épuisé).

* * * **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24–27. September 1961)**, 1963, 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. „Informația" – c. 3569 | 43426 | Lei 12.–

F 1103

R

REFERÁLVA

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 11
N° 9
Septembre 1966

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim. 11, 1025–1148 (1966), Bucarest

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Collège de rédaction :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; EM. BRATU, M. IONESCU, CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, et Pr G. OSTROGOVICH.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REVUE ROUMAINE
DE
CHIMIE

Tome 11, N° 9 **Septembre 1966**

Page

Le Centenaire de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie . . 1027–1029

I. G. MURGULESCU, D. I. MARCHIDAN et CR. TELEA, La chaleur de mélange des systèmes binaires de sels fondus . . . . 1031–1034 ✓

I. G. MURGULESCU and N. I. IONESCU, The effect of oxygen chemisorption on the electric resistance of thin silver films . . . . 1035–1043 ✓

V. E. SAHINI and A. O. FULEA, About the evaluation of the force constants of some tetrahedral molecules 1045–1050

RALUCA RIPAN, I. GĂNESCU und CS. VÁRHELYI, Beiträge zur Chemie der $H_3[Cr(NCS)_6]$-Säure. III. Hexathiocyanatochromiate einiger heterocyklischer N-Basen . . . . 1051–1056 ✓

RALUCA RIPAN, CS. VÁRHELYI und I. GĂNESCU, Beiträge zur Chemie der $H_3[Cr(NCS)_6]$-Säure. IV. Hexathiocyanatochromiate einiger aliphatischer und aromatischer Mono- und Diamine 1057–1062

RALUCA RIPAN et MARIA MARC, Détermination de la constante d'instabilité des acides hexachloro- et hexabromotelluriques 1063–1067

P. SPACU, FLORICA POPEA and C. I. LEPĂDATU, Calculation of complexity constants for the compounds of MA and MA_2 types in the UO_2–$RCOO^-$ systems in aqueous solution 1069–1072

P. SPACU und ILEANA ALBESCU, Refraktometrische Untersuchung über die Bildung der komplexen Gadoliniumhalogenide in wässeriger Lösung . . 1073–1077

P. SPACU and EUGENIA IVAN, Refractometric study on the formation of europium complex halides 1079–1082

ŞERBAN SOLACOLU, RADU DINESCU et AURELIA DINESCU, Les transformations de phase pendant la synthèse des zéolithes-tamis moléculaires, à partir de minéraux silicatiques . . . . 1083–1095 ✓

A. T. BALABAN, Valence-isomerism of cyclopolyenes 1097–1116

C. BODEA, V. FĂRCĂŞAN and I. OPREAN, Sulfonamides of some 3-aminophenothiazines 1117–1122

CORNEL BODEA, GAVRIL NEAMŢU und VIRGIL TĂMAŞ, Partialsynthesen von Dehydro-carotinoiden. V. Dehydro-carotinoide aus γ-Carotin und Rubixanthinpalmitat . . . . 1123–1126 ✓

L. STOICESCU-CRIVĂŢ, ELENA MĂNTĂLUŢĂ, GABRIELA NEAMŢU et I. ZUGRĂVESCU, Nouveaux polymères obtenus par polyhétérocyclisation, poly-1,2,4,5-tétrazines et poly-1,2,4-triazoles . . . . 1127–1134 ✓

L. STOICESCU-CRIVĂŢ, MARIA BRUMĂ et I. ZUGRĂVESCU, Poly-1,3,4-oxadiazoles. II. La polycondensation de l'aminométhyl- et *p*-aminophényl-5-tétrazole avec les dichlorures acides 1135–1140

N. BĂRBULESCU et R. LAZĂR, Réactions du bicyclo [2,2,1] heptadiène avec le benzonitrile-oxyde 1141–1147

Rev. Roumaine Chim.

11, 1025–1148, 1966, Bucarest

1866 1966

LE CENTENAIRE DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

L'Académie de la République Socialiste de Roumanie, le plus haut établissement culturel et scientifique de notre pays, fête cette année son centenaire. Institution de consécration durant ses premières années d'existence, l'Académie verra accroître son rôle dans la vie culturelle du pays, devenant aux années du pouvoir populaire un organisme jouant un rôle actif et essentiel pour le développement de la Roumanie socialiste. La Section des sciences chimiques, tout comme les autres sections de l'Académie, continue la tradition des précurseurs en apportant sa contribution au progrès de la chimie.

Dans les Principautés Roumaines on peut signaler, même au XVIe siècle, des ébauches rudimentaires de chimie, certainement au niveau de l'époque. Mais ce n'est que vers la fin du XIXe siècle qu'apparaît une littérature roumaine de vulgarisation, ayant la mission de préparer le public, d'éveiller l'intérêt et le goût pour la chimie. Un départ en ce sens est donné par Carol Davilla avec son cours de chimie à la Faculté de Médecine et les conférences publiques illustrées par des expériences.

A Jassy en 1860 et à Bucarest en 1864 des universités ouvrent leurs cours et cela va aussi stimuler l'étude de la chimie. On organise des laboratoires, on commence à effectuer des travaux de recherche concernant surtout le pétrole et les gisements minéraux. Les débuts de la recherche originale sont dus surtout à P. Poni et à C. Istrati. C'est P. Poni qui, le premier, a réussi à isoler et identifier quelques hydrocarbures du pétrole roumain. C. Istrati, un des pionniers de la nomenclature dans la chimie organique, organise le premier laboratoire de chimie organique et obtient des résultats intéressants en étudiant certaines classes de composés. Le procédé de raffinage sélectif du pétrole imaginé par L. Edeleanu mérite également une mention particulière.

Des réalisations remarquables dans les domaines de la chimie inorganique et analytique sont liées aux noms de Gh. Spacu, G. G. Longinescu, R. Cernătescu, R. Ripan, C. Drăgulescu, P. Spacu. Rappelons, pour ne prendre qu'un exemple, les progrès enregistrés dans la chimie des complexes grâce à l'école inorganique roumaine. La chimie organique, pour sa part, est illustrée par des recherches dans les domaines des triazines (A. Ostrogovich), des composés acridiniques (I. Tănăsescu), des organo-magnésiens (I. Zugrăvescu). On découvre deux nouvelles synthèses des indoles généralement connues sous le nom de « synthèses Nenitzesco des indoles ». Durant les années 1928—1944 le professeur Nenitzesco avec ses collaborateurs effectue des travaux dans la série des nitroparaffines, parvient à isoler des acides naphténiques à partir du pétrole roumain et obtient des résultats particulièrement intéressants en étudiant l'action du chlorure d'aluminium sur les hydrocarbures aliphatiques et alicycliques. En chimie physique, où l'on peut distinguer les noms de G. G. Longinescu, R. Cernătescu, E. Angelescu, I. Murgulescu, l'intérêt va surtout vers l'établissement des relations propriétés-constitution.

Après la Libération, la recherche chimique prend un grand essor, en rapport direct avec le développement rapide de l'industrie chimique et le développement de l'enseignement. A Bucarest, Jassy, Cluj et Timişoara toutes les universités et tous les instituts polytechniques ont des facultés de chimie ou de chimie industrielle, de même qu'on y trouve aussi des instituts de recherches relevant de l'Académie. Le ministère de l'Industrie Chimique et le ministère de l'Industrie du Pétrole ont aussi leurs instituts de recherche : ICECHIM (Bucarest), PETROCHIM (Ploieşti), CHIMIGAZ (Mediaş), l'Institut de recherches chimiques et pharmaceutiques (Bucarest), s'occupant surtout de la recherche appliquée, s'employant à résoudre les problèmes posés par l'industrie.

On voit naître de puissants noyaux de recherche à côté des écoles ayant une tradition plus ancienne, s'engageant dans les domaines les plus variés de la chimie et remportant des succès qui leur ont valu l'estime et l'admiration des milieux scientifiques. En chimie physique on étudie les sels fondus, les colloïdes, la catalyse, les propriétés des macromolécules, le rapport entre la structure moléculaire et la liaison chimique, etc. La chimie inorganique et analytique enregistre de nouveaux progrès dans le domaine des complexes et de l'analyse des éléments rares ; on se livre aussi à l'étude des lanthanides, des composés de l'uranium, des hétéro- et isopolycombinaisons, etc. En chimie organique l'école du professeur Nenitzesco entreprend l'étude du mécanisme de la réaction Friedel-Crafts, de la polymérisation de l'éthylène et de l'oxydation des hydrocarbures avec le chlorure de chromyl, effectue des recherches sur les dérivés du cyclobutane, tendant à la synthèse du cyclobutadiène, etc. Dans la chimie des médicaments on réalise de nouveaux procédés de préparation, on synthétise des médicaments anticancéreux, etc. D'autres chercheurs se sont penchés sur la chimie des sels de pyrrylium, sur les dérivés organo-métalliques, les stéroïdes, les hétérocycles, les caoutchoucs synthétiques, les tannins, les matières colorantes.

Le 9e Congrès du Parti Communiste Roumain a fait le bilan des réalisations de la recherche scientifique dans notre pays, en traçant les voies qu'on doit suivre et les buts à atteindre. Les Directives du Congrès prévoient des investissements considérables pour l'équipement scientifique et pour la subvention des recherches. D'autre part on se préoccupe également de la formation de nombreux chercheurs hautement qualifiés.

L'importance qu'on accorde aujourd'hui à la recherche est due à des raisons profondes. Dans un monde où le progrès de la société dépend dans une large mesure de celui de la science, la recherche scientifique devient un facteur d'une lourde portée pour le développement de l'ensemble de l'économie et le maintien de l'indépendance économique d'un pays. Ce sont là des vérités qu'on ne saurait impunément ignorer de nos jours.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1031–1034 (1966)

LA CHALEUR DE MÉLANGE DES SYSTÈMES BINAIRES DE SELS FONDUS

I. G. MURGULESCU, D. I. MARCHIDAN et CR. TELEA
Institut de Chimie Physique de l'Académie, Bucarest

Reçu le 15 mars 1966

La chaleur de mélange des systèmes de sels fondus a été déterminée à l'aide d'un calorimètre de platine pour les hautes températures. Dans ce travail sont présentés les résultats obtenus pour les systèmes : (Li—Rb) Cl ; (Rb—Na) Cl ; (Rb—K) Cl ; (Br—Cl) Rb ; (Ag—Na) Cl.

La détermination de la chaleur de mélange dans les systèmes binaires de sels fondus constitue une des plus récentes méthodes thermodynamiques pour établir partiellement la structure de ces systèmes. Cette méthode a été abordée assez récemment à cause des difficultés rencontrées lors de la réalisation pratique de l'appareillage d'étude pour hautes températures.

Dans ce travail sont exposés les résultats obtenus pour la détermination calorimétrique des chaleurs de mélange de quatre systèmes avec anion commun et le système (Br—Cl) avec cation commun.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le calorimètre de platine, utilisé dans ce travail, a été décrit dans un article antérieur. [1] Dans le schéma électrique décrit dans l'ouvrage antérieur, les batteries d'accumulateurs, utilisées pour l'alimentation du potentiomètre Disselhorst et pour l'étalonnage électrique, ont été remplacées par deux sources de basse tension stabilisées.

La source de courant continu utilisée est composée par un redresseur en pont construit sur quatre diodes semi-conductrices et un stabilisateur électronique transistorisé ayant un élément de réglage série et un amplificateur d'erreur. L'élément de réglage série est du type « composé » (utilisant les transistors OC 16 et OC 820) pour obtenir une amplification en courant aussi grande que possible. L'amplificateur d'erreur est construit par le transistor OC 821 qui fonctionne comme amplificateur de la tension de réglage, recueillie sur le potentiomètre de 47 Ω avec lequel on règle dans d'étroites limites la tension de sortie du stabilisateur. La tension de référence est fournie par une diode Zener OAZ 202 qui est polarisée de manière à travailler avec sa portion de petite résistance dynamique, pour avoir une tension aux bornes aussi stabilisée que possible. Le schéma électrique est donné dans la figure 1.

Les sels utilisés dans ce travail ont été d'abord séchés en étuve à 125° et ensuite fondus dans un four sous courant d'azote purifié. Leur provenance et leur pureté sont indiquées plus bas :

— le chlorure de sodium — *p. a.* — E. Merk
— le chlorure de potassium — *p. a.* — *sicc.* Sörensen

---

[1] I. G. Murgulescu et D. I. Marchidan, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 793 (1964).

— le chlorure de rubidium — *p. a.* — Serva
— le chlorure de lithium — *p. a.* Union Chimique Belge
— le bromure de rubidium — *p. a.* The British Drug House Ltd.

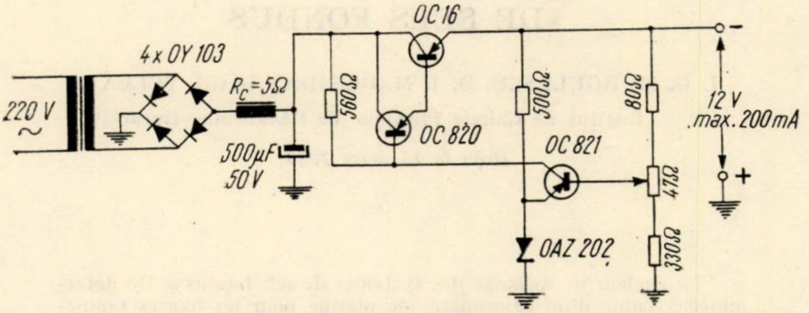


Fig. 1. — Source de courant continu stabilisé pour l'alimentation du potentiomètre.

Le chlorure d'argent a été préparé en laboratoire en partant des réactifs suivants :
— azotate d'argent — (99,8 %) The British Drug House Ltd.
— acide chlorhydrique — *p. a.* — E. Merk.
Après séchage en étuve le chlorure d'argent a été fondu sous courant d'acide chlorhydrique.

RÉSULTATS

À l'aide du calorimètre décrit auparavant ont été déterminées les chaleurs de mélange des systèmes suivants : (Li—Rb) Cl ; (Rb—Na) Cl ; (Rb—K) Cl ; (Br—Cl) Rb et (Ag—Na) Cl, à diverses concentrations et à la température de 860°.

Le système chlorure de lithium-chlorure de rubidium possède un diagramme de fusion d'un système binaire avec une combination qui fond d'une manière incongrue. [2] La combinaison a la formule LiCl . RbCl et fond à la température de 316°. Pour la chaleur de mélange ont été obtenues des grandes valeurs négatives qui sont données dans le tableau 1 et la figure 2. Pour le même système, Kleppa [3] trouve des valeurs assez rapprochées à la température de 740°.

Le système chlorure de rubidium-chlorure de sodium qui possède le diagramme de fusion d'un système binaire à eutectique[4] qui fond à 541° pour une fraction moléculaire de chlorure de sodium de 0,46, possède également une chaleur de mélange négative rapprochée à la valeur trouvée aussi par Kleppa pour une température de 810°. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau 1 et la figure 2.

Le système chlorure de rubidium-chlorure de potassium forme en refroidissant une solution solide [5] sans minimum de température. Comme on devait s'y attendre la chaleur de mélange a des petites valeurs positives qui sont données dans le tableau 1 et la figure 3.

---

[2] H. Keitel, *N. Jb. Min., Beil.*, **52 A**, 378 (1925).

[3] L. S. Hersh et O. Kleppa, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1309 (1965).

[4] S. Zemczuzny et F. Rambach, *Z. anorg. allg. Chemie*, **65**, 403 (1910).

[5] N. S. Dombrovskaia, *Zhur. obshchei Khim.*, **3**, 1007 (1933).

Tableau 1

Chaleurs de mélange à 860°C (cal/mol)

	1. Rb Cl + Li Cl		
Li Cl (x_1)	0,25	0,50	0,75
ΔH^M	−530	−1030	−780
	2. Rb Cl + Na Cl		
Na Cl (x_1)	0,25	0,50	0,75
ΔH^M	−103	−238	−76
	3. Rb Cl + K Cl		
K Cl (x_1)	0,30	0,50	0,70
ΔH^M	13	21	15
	4. Rb Br + Rb Cl		
Rb Cl (x_1)	0,25	0,50	0,75
ΔH^M	31	63	23
	5. Ag Cl + Na Cl		
Na Cl (x_1)	0,2	0,5	0,8
ΔH^M	19	35	16

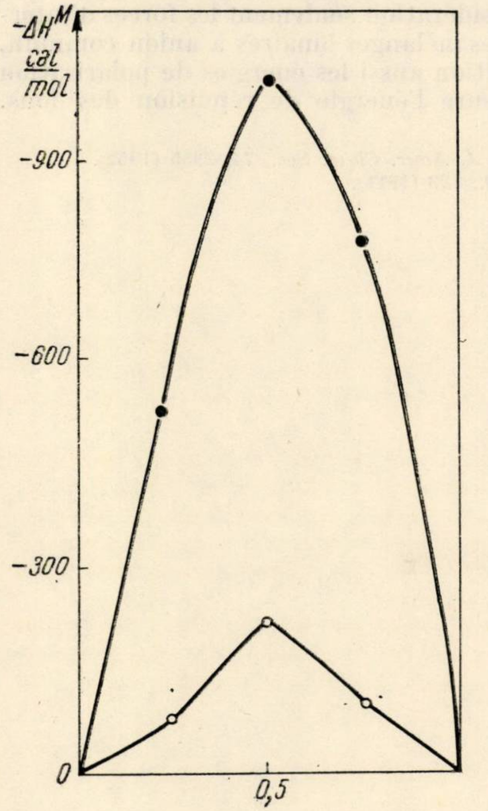


Fig. 2. — La chaleur de mélange des systèmes : (RbCl+LiCl—●) ; (RbCl++NaCl—○).

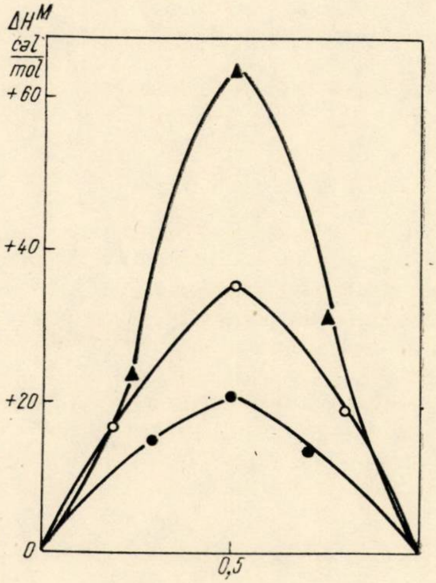


Fig. 3. — La chaleur de mélange des systèmes : (RbCl + KCl — ●) (RbBr + +RbCl—▲) ; (AgCl+NaCl—○).

Le système bromure de rubidium-chlorure de rubidium, forme en se refroidissant une solution solide ayant un minimum de température de 687° pour 24% chlorure de rubidium.[6] Ainsi que pour le système précédent la chaleur de mélange présente des valeurs positives données dans le tableau 1 et la figure 3.

Le système chlorure d'argent-chlorure de sodium présente un diagramme de fusion continu caractéristique à la formation des solutions solides,[7] sans minimum de température. Les valeurs des chaleurs de mélange sont positives et sont données dans le tableau 1 et la figure 3.

Pour la réalisation des sources de courant continu stabilisé nous exprimons nos remerciements à l'ingénieur Bujor Avramescu et à Carel Volcovici pour leur aide précieuse.

CONCLUSIONS

Comme nous l'avons démontré dans la première partie de ce travail, la chaleur de mélange dans le cas des systèmes binaires de sels fondus ayant un cation commun est due à certains phénomènes d'interaction ionique beaucoup plus simples que dans le cas des mélanges binaires à anion commun. Dans ce cas, la chaleur de mélange devrait être exprimée par une relation qui prenne en considération seulement les forces d'interactions coulombiennes. Dans le cas des mélanges binaires à anion commun, la relation doit prendre en considération aussi les énergies de polarisation des ions et dans une moindre mesure l'énergie de répulsion des ions.

[6] L. J. Wood et L. J. Breithaupt jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 2355 (1952).

[7] W. Botta, *Zbl. Mineral. Geol. Paleont.*, 123 (1911).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1035–1043 (1966)

THE EFFECT OF OXYGEN CHEMISORPTION ON THE ELECTRIC RESISTANCE OF THIN SILVER FILMS

I. G. MURGULESCU and N. I. IONESCU

Institute of Physical Chemistry
Academy of the Socialist Republic of Romania, Bucharest

Received March 1, 1966

The chemisorption of oxygen on thin films of silver at the temperature of 77° and 273°K leads to an increase in the electric resistance of the metal. At 77°K the variations of resistance are sharp, being immediately followed by a state of equilibrium. At 273°K for small pressures of admitted gas, the table of resistance variations is similar to that at 77°K. At higher pressures a dependency of the electrical resistance variation on time appears. This is studied kinetically.

The study of gas chemisorption on thin metallic films obtained through evaporation in very high vacuum, by the method of electric resistance variation measurements of the metal is of a relatively recent date. [1,2] The researches undertaken have dealt especially with metals having an incomplete d band which shows a marked catalytic activity, as for instance, nickel.

Silver, which is an element of the s-p type has catalytic properties only in the oxidation of ethylene and in the decomposition of formic acid. In the case of ethylene oxidation the adsorption of the oxygen constitutes an essential stage of the process.

Until now the adsorption of oxygen on silver layers has scarcely been studied through electrical conductivity measurements. [3,4,5] Among the known authors, only Smith, who has watched the phenomenon at temperature ranges from 200° to 300° at high oxygen pressures, has obtained the thin film through evaporation, while Twigg [3] and Lyubarskii [4] have chemically deposited the silver on glass fibers.

The present paper's purpose is the study of the oxygen chemisorption at low temperatures and pressures, on silver films obtained through evaporation in very high vacuum.

---

[1] R. Suhrmann and K. Schulz, *Naturwiss.*, **40**, 139 (1953).

[2] R. Suhrmann and K. Schulz, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), **1**, 69 (1954).

[3] G. H. Twigg, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 657 (1946).

[4] G. D. Lyubarskii, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, **1956**, 112.

[5] A. W. Smith, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1465 (1964).

EXPERIMENTAL

The vacuum apparatus

The very high vacuum installation, the diagram of which is given in figure 1 is built, after the diffusion pump, entirely of glass with greasless glass taps. It is made of two, traps for liquid nitrogen, two greasless glass taps, an ionic pump with titan evaporation, the experiment cell, the pressure measurement system and the gas introductor (fig. 1).

There has been made use of an oil diffusion pump of the T.V.L. 100 type with a suction rate of 100 l/s and a titan evaporation ionic pump of the Comşa type[6] manufactured by the Bucharest Institute of Atomic Physics.

The working cell (fig. 2) is made of rasotherm glass after a model given by Grigorovici, Croitoru and Dévényi.[7] The evaporation source is represented by a small basket made of molybden wire having a 0.3 mm diameter welded to tungsten wires with a 1.2 mm diameter which constitute the metallic passages through the glass. To protect the support during the outgassing of the filament and until the operating temperature of the source is reached, as well as for the limiting of the evaporated silver atoms fascicle, a glass canalizing tube is used. This is fixed to the inner side of the experiment tube through greasless grinding, being equipped with a mobile glass screen which can be operated from the outside by means of an electromagnet.

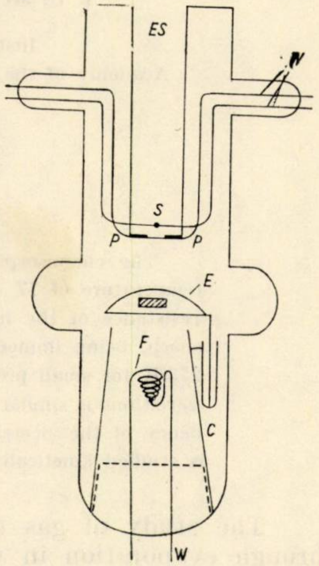


Fig. 2. — Experimental cell.

W = tungsten electrodes; ES = support test-tube; S = thermocouple welding; P = platinum electrodes; E = mobile screen; F = evaporation source; C = canalizing tube

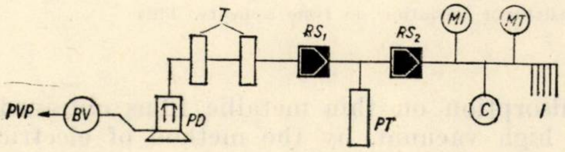


Fig. 1. — Scheme of the outfit used for the adsorption of oxygen on thin silver films.

PVP = to preliminary vacuum pump; BV = preliminary vacuum phial; PD = diffusion pump; T = traps for liquid nitrogen; $R, S_{1,2}$ = greasless glass taps; PT = ionic pump with titan evaporation; C = experimental cell; I = gas introductor; MI = ionization manometer; MT = thermocouple manometer.

The condensation of the film takes place on the bottom of the support test tube which is equipped with two platinum contacts. The platinum is included in the glass and the whole system, glass plus electrodes, is polished until an optically plane surface is obtained. The platinum wires with a 0.4 mm diameter are welded to tungsten electrodes of 1 mm in diameter.

The dimensions of the evaporated layer have been marked by means of two glass lamellas which have been stuck to the support by means of the polymer B.F.$_6$. The depositing surface has thus been reduced to a 14 mm long and 3 mm wide strip. In this way the anomalies which can appear in the variation of the electric resistance with temperature at thin silver films are avoided.[8]

---

[6] G. Comşa and B. Iosifescu, *Studii şi Cercetări Fiz. Acad.*, **12**, 435 (1961).

[7] R. Grigorovici, N. Croitoru and A. Dévényi, *Studii şi Cercetări Fiz. Acad.*, **11** 897 (1960).

[8] A. Dévényi, *Rev. Phys.*, **5**, 23 (1960).

The temperature of the support has been measured with a thermocouple copper-c onstantan, the welding of which has been fixed at the lower edge of the supporting test tube by means of a colloidal silver solution. The thermocouple wires are welded to the other two electrodes of the cell.

After each experiment the cell has been cut, the silver film dissolved in nitric acid and the support made ready for a new experiment by washing it with distilled water followed by a slight polishing by flame to remove any superficial asperities. After these operations the cell has been stuck back into the outfit.

Pressure has been measured with a thermocouple and an ionization manometer.

A gas introductor of the type described by Murgulescu and Vass [9] has been used to this purpose.

Measurement of the electric resistance

For the measurement of the electric resistance of the thin silver film a Wheatstone bridge (Mellenbach, G.D.R.) and a mass galvanometer L G_{1-7} with a 6.98×10^{-10} A/div. sensitivity have been used. The connection between cell and bridge has been made by means of a 2 mm diameter copper conductor. An additional resistance of 940 Ω limits the current used to measure the resistance of a value of 4.4 mA avoiding thus the heating of the film during the measurements.

Obtainment of oxygen

The oxygen has been produced by means of a system also described by Murgulescu and Vass. [9] The potassium permanganate used has been purified by recrystallization.

The oxygen resulting from the thermic decomposition of the permanganate has been passed over potassium hydroxide and a liquid nitrogen trap. The flasks have been filled at pressures between 10^{-1} and 10^{-3} mm Hg.

Obtainment of silver film

The thin film has been obtained by evaporation of the silver from the molybden basket in very high vacuum. The temperature of the support on which the condensation has taken place was 77° K. The depositing time ranged from 8 to 12 minutes. In this way homogeneous films free of any crystalline aggregate can be obtained.[10]

After the depositing of the silver, the film is heated and the curve of the electric resistance variations *versus* temperature is drawn.

With the increase in the temperature the film passes from the disorderly to the orderly state and the electric resistance diminishes. When the minimum value is attained the heating is discontinued since by reaching this value the film is completely crystalline, continuous, plane parallel and without any noticeable defects. [7] On such a film the adsorption of the oxygen takes place.

During the depositing the resistance has been continuously controlled by means of a Tesla B.M. 388 electronic voltmeter. The variation of the electric resistance with the temperature of a silver film is represented in figure 3.

---

[9] I. G. MURGULESCU and M. VASS, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 299 (1966).

[10] R. SUHRMANN, "Advances in catalysis", vol. 7, Academic Press, New York and London, 1955, p. 303.

The thickness of the film has been determined chemically. The silver of the glass-screens limiting the depositing surface is dissolved in nitric acid and colorimetrically proportioned by means of dithizone.[11] Through the relation

$$d = \frac{m}{A \cdot \rho} \tag{1}$$

in which m is the mass, A the area of the screen's surface and ρ the density of the massive silver (supposed to be identical to that of the thin film) the thickness can be obtained. In the present case the silver films had a thickness of about 110 Å.

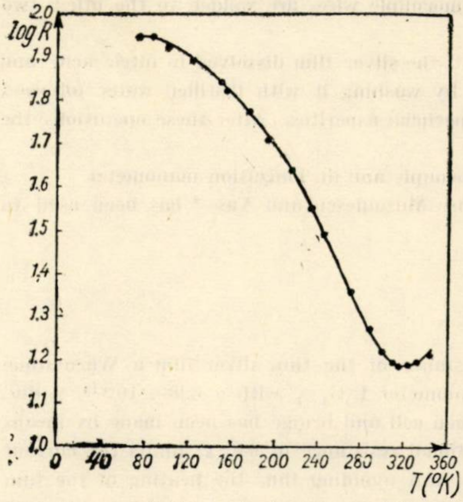


Fig. 3. — Variation of electric resistance with the temperature of a thin silver film.

Experiment

After a previous outgassing of the deposit source and the titan pumps, the installation is introduced into the furnace and baked for several hours at 370°—380°. After removing the furnace, the source and the titan pump continue to be baked. The latter is then passed into the titan evaporation regime. After a film of titan has been deposited on the pump's inner sides, the greasless glass tap 1 is closed and the pump is brought to an ionization regime. The moment the corresponding pressure is attained in the outfit, the canalizing tube is opened and the depositing of the film takes place. During the evaporation the pressure has been of 1.10^{-8} mm Hg. At the heating of the film an increasing in the pressure reaching 2.10^{-7} mm Hg takes place for a very short time, after which the pressure comes back to its initial value.

After stabilization of the film, the greasless glass tap 2 is also shut and gas is introduced by the breaking of the phials.

Liquid nitrogen has been used for the 77°K and ice for the 273°K temperature as cooling agents.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Adsorption at 77°K

The admission of oxygen at different pressures causes the electric resistance increase in the thin silver film which can be observed in figure 4. The resistance variations occur all of a sudden and are immediately followed by a state of equilibrium (fig. 4).

The lack of a dependency on time of the variation of the film's electric resistance can probably be explained by the fact that the oxygen adsorption takes place on the whole surface, without any process of superficial diffusion or a process occurring by means of the gaseous stage for the uniformization of the covering degree.

---

[11] E. B. Sandell, "Colorimetric determinations of traces of metals". 3rd Edition, Revised and Enlarged, Interscience Publishers Inc., New York, 1959, p. 812.

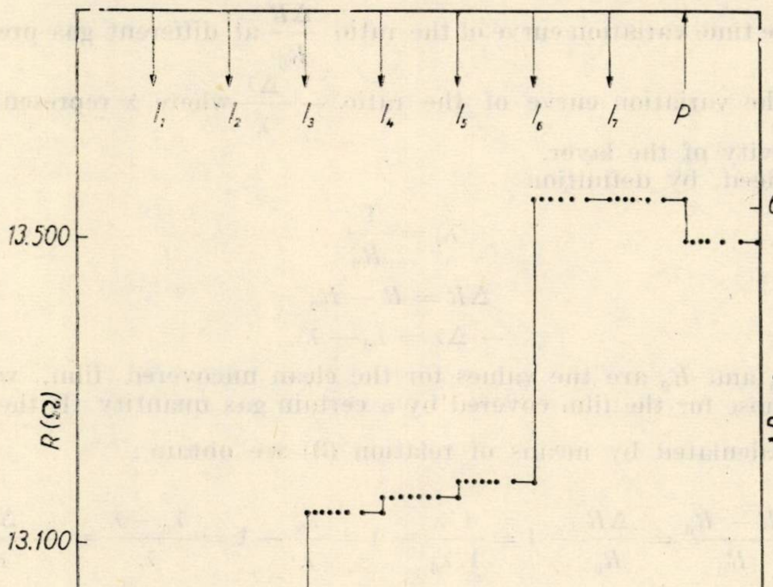


Fig. 4. — Change in electric resistance of a thin silver film after adsorption of oxygen at 77°K, I_{1-7} = gas admissions ; P = pumping.

The relative variation $\frac{\Delta R}{R_0}$ reaches a value of 58.0‰ at the end of the experience.

The time variation curve of the ratio $\frac{\Delta R}{R_0}$ at different gas pressures is also the variation curve of the ratio $-\frac{\Delta \lambda}{\lambda}$ where λ represents the conductivity of the layer.

Indeed, by definition

$$\lambda_0 = \frac{1}{R_0} \tag{2}$$

$$\begin{aligned} \Delta R &= R - R_0 \\ -\Delta\lambda &= \lambda_0 - \lambda \end{aligned} \tag{3}$$

where λ_0 and R_0 are the values for the clean uncovered film, while λ and R those for the film covered by a certain gas quantity. If the ratio $\frac{\Delta R}{R_0}$ is calculated by means of relation (3) we obtain:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0} = \frac{\Delta R}{R_0} - 1 = \frac{1/\lambda}{1/\lambda_0} - 1 = \frac{\lambda_0}{\lambda} - 1 = \frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda} = -\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \tag{4}$$

The oxygen is adsorbed on silver in two forms: reversibly and irreversibly. The reversibly adsorbed oxygen can be removed from the film, resulting in a diminishing of the resistance to gas evacuation. The oxygen is reversibly adsorbed after saturation of the film, because, in other experiences, before reaching the final equilibrium pressure, the electric resistance did not diminish through pumping.

Adsorption at 273°K

The admission of oxygen at different pressures, gives way also in this case to increases in the electric resistance of the thin silver film as it can be observed in figure 5.

Contrary to what happened at 77°K, in this case the oxygen is only irreversibly bound as through pumping the electric resistance remains unchanged.

This can be due to a stronger bond between the gas and the metal surface as well as to the fact that the pressure in the outfit at the end of the experiment has not been sufficient for the final saturation of the film.

The relative variation $\frac{\Delta R}{R_0}$ reaches 80.8‰ by the end of the experiment.

The resistance increases rapidly till the pressure of 1×10^{-3} mm Hg is reached, after which a state of equilibrium follows. At higher pressures a strong dependency of the electric resistance variation on time appears with each new gas admission.

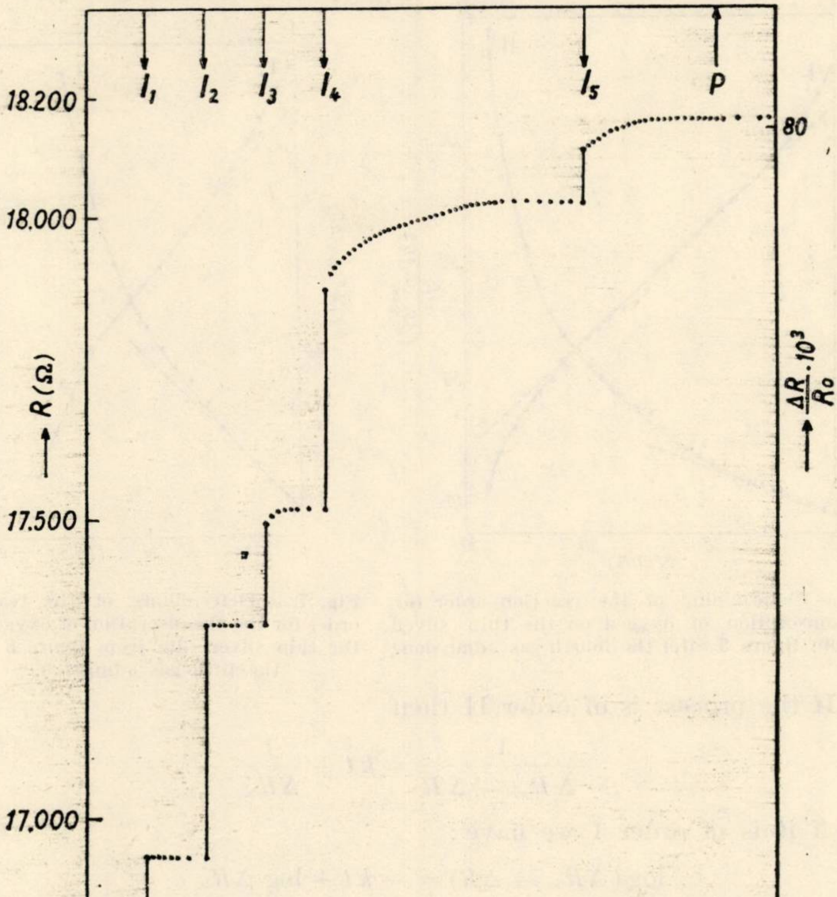


Fig. 5. — Change in electric resistance of a thin silver film after adsorption of oxygen at 273°K I_{1-5} = gas admission ; P = pumping.

Aiming at obtaining supplementary data on the nature of this dependency, we have analyzed from a kinetic point of view the variation of the resistance *versus* time.

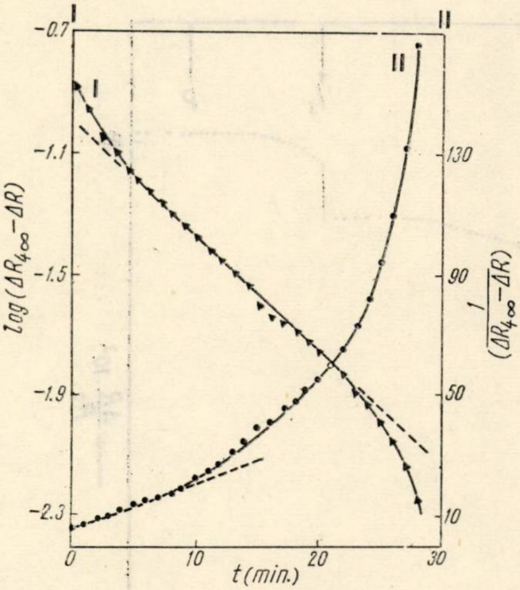


Fig. 6. — Determining of the reaction order for the chemisorption of oxygen on the thin silver film from figure 5 after the fourth gas admission.

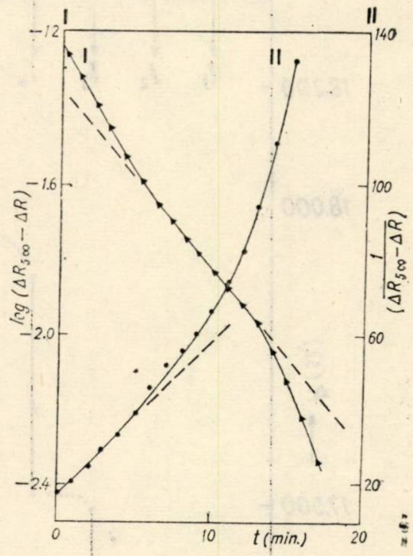


Fig. 7. — Determining of the reaction order for the chemisorption of oxygen on the thin silver film from figure 5 after the fifth gas admission.

If the process is of order II then

$$\frac{1}{\Delta R_{\infty} - \Delta R} = k\,t + \frac{1}{\Delta R_{\infty}} \tag{5}$$

while if it is of order I we have :

$$\log(\Delta R_{\infty} - \Delta R) = -\,k\,t + \log \Delta R_{\infty} \tag{6}$$

in which ΔR_{∞} is the variation of the resistance, at equilibrium point for each portion of gas let in.[12, 13]

For a process of order II the plotting of the amount $\frac{1}{\Delta R_{\infty} - \Delta R}$ *versus* time must lead to a straight line. For a order I process the plotting in the system $\log(\Delta R_{\infty} - \Delta R)$/time should also be a straight line.

As observed in figures 6 and 7 the process is at its beginning of order II but changes into an order I process after a while i.e. 7 minutes for the fourth gas admission (figure 6) and 4 minutes for the fifth gas admission (figure 7).

[12] R. Suhrmann and G. Wedler, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), **10**, 184 (1957).

[13] R. Suhrmann, G. Wedler and H. Gentsch, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), **17**, 350 (1959).

Finally the plotting is no more a straight line in any of the cases.

The order II process is typical for the dissociation or recombining of the biatomic molecules. In the present case this would mean that not all adsorbed molecules have dissociated immediately at high pressures of admitted gas. As a matter of fact it is well known, from work function measurements[14] that the adsorbed oxygen molecules coexist with adsorbed oxygen atoms. The fact that not all oxygen molecules dissociate at the same time may be due to the existence of several forms of adsorbed oxygen, having different binding energies. [15]

The order I process is characteristic for diffusion, which in the present case would be noticeable by the diffusion of the oxygen into silver. This penetration phenomenon of oxygen into the silver's lattice has been known for a long time.[16] It is analogous to the diffusion of hydrogen into platinum [13] nickel [17] and palladium [18], phenomena formally represented also by relation (6). The existence of a process of "deep adsorption" [19] is also enhanced by work function measurements of the chemically deposited, oxygen covered, [20] silver catalyst.

In the end the phenomena get intricate and cannot possibly be described by means of relations (5) and (6).

As a result of our experiments one can conclude that the chemisorption of oxygen on thin silver films at 77°K as well as at 273°K, leads to an increase in the electric resistance of the metal.

[14] L. Ya. Margolis, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, **1959**, 225.

[15] A. W. Czanderma, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2765 (1964).

[16] E. W. Steacie and F. M. G. Johnson, *Proc. Roy. Soc.*, **A 122**, 542 (1926).

[17] R. Suhrmann, Y. Miszushima, A. Hermann and G. Wedler, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **20**, 332 (1959).

[18] R. Suhrmann, G. Schumicki and G. Wedler, "Structure and properties of thin films", John Wiley and Sons, Inc., New-York and London, 1959, p. 268.

[19] N. V. Kulkova and M. I. Temkin, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **105**, 1021 (1955).

[20] L. A. Rudnitskii and N. V. Kulkova, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **162**, 617 (1965).

Finally the plotting is no more a straight line in any of the cases.

The order ½ process is typical for the dissociation or recombining of the biatomic molecules. In the present case this would mean that not all adsorbed molecules have dissociated immediately at high pressures of admitted gas. As a matter of fact it is well known, from work function measurements[21] that the adsorbed oxygen molecules coexist with adsorbed oxygen atoms. The fact that not all oxygen molecules dissociate at the same time may be due to the existence of several forms of adsorbed oxygen having different binding energies.[22]

The order 1 process is characteristic for diffusion, which in the present case would be noticeable as the diffusion of the oxygen into silver. This penetration phenomenon of oxygen into the silver lattice has been known for a long time.[23] It is analogous to the diffusion of hydrogen into platinum,[24] nickel[25] and palladium,[26] phenomena formally represented also by relation (6). The existence of a process of "deep absorption"[27] is also evidenced by work function measurements on the chemically deposited, oxygen covered[28] silver catalyst.

In the end the phenomena get intricate and cannot possibly be described by means of relations (5) and (6).

As a result of our experiments one can conclude that the chemisorption of oxygen on thin silver films at 77°K as well as at 273°K, leads to an increase of the electric resistance of the metal.

---

[21] [illegible]

[22] [illegible]

[23] [illegible]

[24] [illegible]

[25] [illegible]

[26] [illegible]

[27] [illegible]

[28] [illegible]

[illegible]

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1045–1050 (1966)

ABOUT THE EVALUATION OF THE FORCE CONSTANTS OF SOME TETRAHEDRAL MOLECULES

V. E. SAHINI and A. O. FULEA

Laboratory of Physical Chemistry, University of Bucharest

Received April 18, 1966

Five force constants were evaluated from Raman effect data for the molecules : $C^{12}F_4$ and $C^{13}F_4$ and respectively $B^{10}F_4^-$ and $B^{11}F_4^-$, belonging to the T_d symmetry, in the harmonic approximation, applying Wilson's *FG* matrix method. The present values of the force constants are compared with the previous workers' data.

The purpose of this paper is to evaluate the force constants of CF_4 and BF_4^- employing the isotopic splittings observed in Raman spectra of the isotopic pairs $C^{12}F_4$ and $C^{13}F_4$ and respectively $B^{10}F_4^-$ and $B^{11}F_4^-$ in the harmonic approximation.

According to Wilson, Cross and Decius [1], the molecules and ions of the type $XY_4(T_d)$ have four normal vibrations :

$$\Gamma = A_1 + E + 2F_2 \tag{I}$$

All vibrations are allowed in the Raman spectrum, but only the F_2 type vibrations are allowed in the infrared spectrum. The wave numbers used in our computations are given in table 1.

The evaluation of the force constants of the tetrahedral molecules constituted the object of several papers ; some of these works are quoted

Table 1

Wave numbers(a) in cm^{-1} of the normal vibrations

Vibration	Infrared	Raman	$B^{10}F_4^-$	$B^{11}F_4^-$	$C^{12}F_4$	$C^{13}F_4$
$\nu_1(A_1)$ stretching	forbidden	allowed	769	769	908	908
$\nu_2(E)$ bending	forbidden	allowed	353	353	435	435
$\nu_3(F_2)$ stretching	allowed	allowed	1016	984	1281	1240
$\nu_4(F_2)$ bending	allowed	allowed	524	524	628	(627)

(a) The numerical values were taken from K. Nakamoto "Infrared spectra of inorganic and coordination compounds". John Wiley, New York, London 1964, p. 106.

---

[1] E. B. Wilson, J. C. Cross and P. C. Decius, "Molecular vibrations" McGraw-Hill, New York, Toronto, London, 1955, p. 185, 303.

by Radhakrishnan. [2] In the evaluation of the force constants we used Wilson's FG matrix method. [3] The F matrix for the tetrahedral molecules $XY_4(T_d)$ is given. [1] The G matrix in symmetry coordinates is easily to be written, its elements in the internal coordinates being given by Decius. [4] It has the following form neglecting the row and the column corresponding to the symmetry coordinate $S_\alpha^{(A_1)} = 0$:

$$G = \left(\begin{array}{c|cc|cc|cc|cc}
S_r^{(A_1)} & S_{\alpha a}^{(E)} & S_{\alpha b}^{(E)} & S_{\alpha a}^{(F_2)} & S_{ra}^{(F_2)} & S_{\alpha b}^{(F_2)} & S_{rb}^{(F_2)} & S_{\alpha c}^{(F_2)} & S_{rc}^{(F_2)} \\
\hline
\mu_Y & \multicolumn{2}{c|}{0} & \multicolumn{2}{c|}{0} & \multicolumn{2}{c|}{0} & \multicolumn{2}{c}{0} \\
\hline
0 & \frac{3}{r^2}\mu_Y & 0 & \multicolumn{2}{c|}{0} & \multicolumn{2}{c|}{0} & \multicolumn{2}{c}{0} \\
 & 0 & \frac{3}{r^2}\mu_Y & & & & & & \\
\hline
0 & \multicolumn{2}{c|}{0} & \multicolumn{2}{c|}{A} & \multicolumn{2}{c|}{0} & \multicolumn{2}{c}{0} \\
\hline
0 & \multicolumn{2}{c|}{0} & \multicolumn{2}{c|}{0} & \multicolumn{2}{c|}{A} & \multicolumn{2}{c}{0} \\
\hline
0 & \multicolumn{2}{c|}{0} & \multicolumn{2}{c|}{0} & \multicolumn{2}{c|}{0} & \multicolumn{2}{c}{A}
\end{array}\right)$$

$$A = \begin{pmatrix} \left(2\mu_Y + \frac{16}{3}\mu_X\right)\frac{1}{r^2} & -\frac{8\mu_X}{3r} \\ -\frac{8\mu_X}{3r} & \mu_Y + \frac{4}{3}\mu_X \end{pmatrix}$$

where :

r = the length of the $X-Y$ bond at the equilibrium,
α = the angle YXY at the equilibrium,
μ_k = the reciprocal of the mass of the k atom.

The physical sense of the force constants is given by table 2 ; r_i and α_{ij} are the two kinds of internal coordinates.

Table 2

Significance of the force constants

	r_1	r_2	r_3	r_4	α_{12}	α_{13}	α_{14}	α_{23}	α_{24}	α_{34}
r_1	f_r	f_{rr}	f_{rr}	f_{rr}	$rf_{r\alpha}$	$rf_{r\alpha}$	$rf_{r\alpha}$	$rf'_{r\alpha}$	$rf'_{r\alpha}$	$rf'_{r\alpha}$
α_{12}					$r^2f_{\alpha\alpha}$	$r^2f_{\alpha\alpha}$	$r^2f_{\alpha\alpha}$	$r^2f_{\alpha\alpha}$	$r^2f_{\alpha\alpha}$	$r^2f'_{\alpha\alpha}$

The secular equation to be solved is :

$$|FG - \lambda E| = 0 \qquad \text{(II)}$$

---

[2] M. Radhakrishnan, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), **36**, 227 (1963).
[3] E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1047, (1939) ; **9**, 76 (1941).

where

$$\lambda = \omega^2 = 4\pi^2 c^2 \sigma^2 ; \quad c = 3 \times 10^{10} \text{ cm/s} ; \quad \sigma = \text{wave number.}$$

It may be splitted in equations of lower degree, one for each kind of normal vibrations; these equations are:

— for A_1 vibration:

$$(f_r + 3f_{rr})\,\mu_y = \lambda_1 \tag{III}$$

— for E vibration:

$$3\,(f_\alpha + f'_{\alpha\alpha} - 2f_{\alpha\alpha})\,\mu_y = \lambda_2 \tag{IV}$$

— for E vibrati

$$\left| \begin{array}{l} (f_\alpha - f'_{\alpha\alpha})\left(2\mu_Y + \frac{16}{3}\mu_X\right) - \frac{8\sqrt{2}}{3}\,\mu_X(f_{\alpha r} - \\ \\ \sqrt{2}(f_{\alpha r} - f'_{\alpha r})\left(2\mu_Y + \frac{16}{3}\mu_X\right)\frac{1}{r} - \frac{8\,\mu_X}{3\,r}(f_r - \end{array}\right.$$

Expanding the above mentioned determinant, we obtained the following quadratic equation, its roots being λ_3 und λ_4:

$$\lambda^2 - \lambda\left[(f_\alpha - f'_{\alpha\alpha})\,\left(2\,\mu_Y + \frac{16}{3}\mu_X\right) - \frac{16\sqrt{2}}{3}\,\mu_X(f_{\alpha r} - f'_{\alpha r}) + \right.$$

$$\left. + (f_r - f_{rr})\left(\mu_Y + \frac{4}{3}\,\mu_X\right)\right] + [(f_r - f_{rr})\,(f_\alpha - f'_{\alpha\alpha}) - 2\,(f_{\alpha r} - f'_{\alpha r})^2]\cdot\left[\left(\mu_Y + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{4}{3}\,\mu_X\right)\left(2\,\mu_Y + \frac{16}{3}\,\mu_X\right) - \frac{64}{9}\,\mu_X^2\right] = 0 \tag{VI}$$

Using the expressions of the sum and product of the quadratic equation's roots we have:

$$(f_r - f_{rr})\left(\mu_Y + \frac{4}{3}\,\mu_X\right) + (f_\alpha - f'_{\alpha\alpha})\left(2\mu_Y + \frac{16}{3}\mu_X\right) - \frac{16\sqrt{2}}{3}\,\mu_X(f_{\alpha r} - f'_{\alpha r}) =$$

$$= \lambda_3 + \lambda_4 \tag{VII}$$

$$[(f_r - f_{rr})\,(f_\alpha - f'_{\alpha\alpha}) - 2\,(f_{\alpha r} - f'_{\alpha r})^2\,]\cdot[2\,\mu_Y^2 + 8\mu_X\mu_Y] = \lambda_3\,\lambda_4 \tag{VIII}$$

In table 2 there are seven force constants to be determined. In the system formed by equation (III), (IV), (VII) and (VIII) all equations, except (VII) are identically for XY_4 and $X^\star Y_4$. Another independent relation between force constants may be obtained, from equation (VII) replacing μ_X by $\mu_X^\star$ and respectively λ by $\lambda^\star$:

$$(f_r - f_{rr})\left((\mu_Y + \frac{4}{3}\mu_X^\star\right) + (f_\alpha - f'_{\alpha\alpha})\left(2\mu_Y + \frac{16}{3}\mu_X^\star\right) -$$

$$-\frac{16\sqrt{2}}{3}\mu_X^\star(f_{\alpha r} - f'_{\alpha r}) = \lambda_3^\star + \lambda_4^\star \qquad \text{(IX)}$$

Therefore, in the harmonic approximation, the maximum number of the force constants which can be determined is five.

Let us denote :

$$f_r = x;\ \ f_\alpha - f'_{\alpha\alpha} = y;\ \ f_{\alpha r} - f'_{\alpha r} = z$$

$$f_{\alpha\alpha} - f'_{\alpha\alpha} = u; \qquad f_{rr} = v$$

The above mentioned system becomes :

$$\mu_Y(x + 3v) = 4\pi^2 c^2 \sigma_1^2 \qquad \text{(X}$$

$$3\mu_Y(y - 2u) = 4\pi^2 c^2 \sigma_2^2 \qquad \text{(XI)}$$

$$(x - v)\left(\mu_Y + \frac{4}{3}\mu_X\right) + y\left(2\mu_Y + \frac{16}{3}\mu_X\right) - \frac{16\sqrt{2}}{3}\mu_X z =$$

$$= 4\pi^2 c^2 (\sigma_3^2 + \sigma_4^2) \qquad \text{(XII)}$$

$$[(x - v)\,y - 2z^2]\,[2\mu_Y^2 + 8\mu_X\mu_Y] = (4\pi^2 c^2)^2\,\sigma_3^2\,\sigma_4^2 \qquad \text{(XIII)}$$

$$(x - v)\left(\mu_Y + \frac{4}{3}\mu_X^\star\right) + y\left(2\mu_Y + \frac{16}{3}\mu_X^\star\right) - \frac{16\sqrt{2}}{3}\mu_X^\star z =$$

$$= 4\pi^2 c^2 (\sigma_3^{\star 2} + \sigma_4^{\star 2}) \qquad \text{(XIV)}$$

An electronic computer CIFA 3 was used in solving the systems obtained for both BF_4^- and CF_4 by replacing of the quantities by their numerical values. For each unknown quantity there were obtained two values. The results are given in table 3.

The comparison with previous workers' data led us to the choice of the first solution as being the nearest to the real force constants. We have supposed that $f'_{\alpha r} = 0$ and $f'_{\alpha\alpha} = 0$, that is, we have neglected both the interactions between the bending of an angle and the stretching of a bond, that have in common only the central atom and respectively between the deformations of two angles having in common only the central atom. This seems to be a reasonable supposition. It may be seen from table 3

---

* We note with asterisk the quantities referring to the less common isotope.

where

$$\lambda = \omega^2 = 4\pi^2 c^2 \sigma^2 ; \quad c = 3 \times 10^{10}\ \text{cm/s} ; \quad \sigma = \text{wave number.}$$

It may be splitted in equations of lower degree, one for each kind of normal vibrations; these equations are:

— for A_1 vibration:

$$(f_r + 3f_{rr})\, \mu_y = \lambda_1 \tag{III}$$

— for E vibration:

$$3\,(f_\alpha + f'_{\alpha\alpha} - 2f_{\alpha\alpha})\, \mu_y = \lambda_2 \tag{IV}$$

— for F_2 vibrations:

Expanding the above mentioned determinant, we obtained the following quadratic equation, its roots being λ_3 und λ_4:

$$\lambda^2 - \lambda \left[(f_\alpha - f'_{\alpha\alpha})\left(2\,\mu_Y + \frac{16}{3}\mu_X\right) - \frac{16\sqrt{2}}{3}\,\mu_X (f_{\alpha r} - f'_{\alpha r}) + (f_r - f_{rr})\left(\mu_Y + \frac{4}{3}\,\mu_X\right)\right] + \left[(f_r - f_{rr})\,(f_\alpha - f'_{\alpha\alpha}) - 2\,(f_{\alpha r} - f'_{\alpha r})^2\right] \cdot \left[\left(\mu_Y + \frac{4}{3}\,\mu_X\right)\left(2\,\mu_Y + \frac{16}{3}\,\mu_X\right) - \frac{64}{9}\,\mu_X^2\right] = 0 \tag{VI}$$

Using the expressions of the sum and product of the quadratic equation's roots we have:

$$(f_r - f_{rr})\left(\mu_Y + \frac{4}{3}\,\mu_X\right) + (f_\alpha - f'_{\alpha\alpha})\left(2\mu_Y + \frac{16}{3}\,\mu_X\right) - \frac{16\sqrt{2}}{3}\,\mu_X (f_{\alpha r} - f'_{\alpha r}) = \lambda_3 + \lambda_4 \tag{VII}$$

$$\left[(f_r - f_{rr})\,(f_\alpha - f'_{\alpha\alpha}) - 2\,(f_{\alpha r} - f'_{\alpha r})^2\right] \cdot \left[2\,\mu_Y^2 + 8\mu_X\mu_Y\right] = \lambda_3\,\lambda_4 \tag{VIII}$$

In table 2 there are seven force constants to be determined. In the system formed by equation (III), (IV), (VII) and (VIII) all equations, except (VII) are identically for XY_4 and $X^{\star}Y_4$. Another independent relation between force constants may be obtained, from equation (VII) replacing μ_X by $\mu_X^{\star}$ and respectively λ by $\lambda^{\star}$:

$$(f_r - f_{rr})\left((\mu_Y + \frac{4}{3}\,\mu_X^{\star}\right) + (f_\alpha - f'_{\alpha\alpha})\left(2\,\mu_Y + \frac{16}{3}\,\mu_X^{\star}\right) -$$

$$-\frac{16\sqrt{2}}{3}\,\mu_X^{\star}(f_{\alpha r} - f'_{\alpha r}) = \lambda_3^{\star} + \lambda_4^{\star} \qquad \text{(IX)}$$

Therefore, in the harmonic approximation, the maximum number of the force constants which can be determined is five.

Let us denote :

$$f_r = x;\quad f_\alpha - f'_{\alpha\alpha} = y;\quad f_{\alpha r} - f'_{\alpha r} = z$$

$$f_{\alpha\alpha} - f'_{\alpha\alpha} = u;\qquad f_{rr} = v$$

The above mentioned system becomes :

$$\mu_Y(x + 3v) = 4\pi^2 c^2 \sigma_1^2 \qquad \text{(X}$$

$$3\mu_Y(y - 2u) = 4\pi^2 c^2 \sigma_2^2 \qquad \text{(XI)}$$

$$(x - v)\left(\mu_Y + \frac{4}{3}\,\mu_X\right) + y\left(2\mu_Y + \frac{16}{3}\,\mu_X\right) - \frac{16\sqrt{2}}{3}\,\mu_X z =$$

$$= 4\,\pi^2\,c^2\,(\sigma_3^2 + \sigma_4^2) \qquad \text{(XII)}$$

$$[(x - v)\,y - 2z^2]\,[2\mu_Y^2 + 8\mu_X\mu_Y] = (4\pi^2 c^2)^2\,\sigma_3^2\,\sigma_4^2 \qquad \text{(XIII)}$$

$$(x - v)\left(\mu_Y + \frac{4}{3}\,\mu_X^{\star}\right) + y\left(2\mu_Y + \frac{16}{3}\,\mu_X^{\star}\right) - \frac{16\sqrt{2}}{3}\,\mu_X^{\star} z =$$

$$= 4\pi^2 c^2\,(\sigma_3^{\star 2} + \sigma_4^{\star 2}) \qquad \text{(XIV)}$$

An electronic computer CIFA 3 was used in solving the systems obtained for both BF_4^- and CF_4 by replacing of the quantities by their numerical values. For each unknown quantity there were obtained two values. The results are given in table 3.

The comparison with previous workers' data led us to the choice of the first solution as being the nearest to the real force constants. We have supposed that $f'_{\alpha r} = 0$ and $f'_{\alpha\alpha} = 0$, that is, we have neglected both the interactions between the bending of an angle and the stretching of a bond, that have in common only the central atom and respectively between the deformations of two angles having in common only the central atom. This seems to be a reasonable supposition. It may be seen from table 3

---

* We note with asterisk the quantities referring to the less common isotope.

that f_r is greater for CF_4 than for BF_4^-. This was to be expected because though BF_4^- and CF_4 are isoelectronic pairs, the nuclear charge of the central atom increases by one unit and consequently the bond length decreases from BF_4^- to CF_4 and respectively f_r increases.[4] For BF_3 Venkateswarlu and Sundaram [5] found $f_r = 7.207$. The increasing of the f_r for BF_3 in comparison with BF_4^- may be explained by the decreasing of the bond order from 5/3 in BF_3 [6] and to 1 in BF_4^-.

Table 3

The force constants obtained in units of 10^5 dyn/cm.

Force constants	BF_4^- solution 1	BF_4^- solution 2	CF_4 solution 1	CF_4 solution 2
f_r	5.2989	3.6190	6.4568	4.6860
$f_\alpha - f'_{\alpha\alpha}$	0.6509	1.7705	1.0888	2.2390
$f_{\alpha r} - f'_{\alpha r}$	0.7260	1.1228	0.4852	0.8773
$f_{\alpha\alpha} - f'_{\alpha\alpha}$	0.0930	0.6527	0.1913	0.7664
f_{rr}	0.4414	1.0014	0.9313	1.5216

Table 4

Our force constants and those given in other papers

Force constants	BF_4^- [7]	BF_4^- present work	CF_4^- [9]	CF_4^- [8]	CF_4^- [10]	CF_4^- present work
f_r	5.329	5.2989	6.810	6.200	6.0581	6.4568
f_α	0.699	0.6509	1.030	1.162	1.2015	1.0888
$f_{\alpha r}$	0.541	0.7260	0.556	0.455	0.4305	0.4852
$f_{\alpha\alpha}$	0.095	0.0930	0.159	0.226	0.2471	0.1913
f_{rr}	0.235	0.4414	0.778	0.982	1.0659	0.9313

---

[4] L. A. Wood, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1271 (1958).

[5] K. V. Venkateswarlu and S. Sundaram, *J. Chem. Phys.*, **23**, 2365 (1955).

[6] W. Gordy, *J. Chem. Phys*,. **14**, 305 (1946).

[7] K. V. Venkateswarlu, V. Somasundaraman and M. G. Krishna Pillai, *Z. phys. Chem.* (*Leipzig*), **212**, 145 (1959).

[8] C. W. T. Pistorius, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), **19**, 202, (1959).

[9] R. V. Hannah, Ph. D. Thesis (1957), Purdue University.

[10] G. Nagarajan, *Austral. J. Chem.*, **15**, 566 (1962).

Table 4 gives a comparison between our results and those previously published in literature, obtained by using different methods. For BF_4^-, the values of the force constants evaluated by us, excepting f_{rr}, agree with those obtained by Venkateswarlu *et al.*[7] by the method of successive approximation. We are inclined to consider rather our value owing to the closer calculation. A higher value for f_{rr} is in accordance with other workers' suggestion [7,8] that f_{rr} is great for the molecules of the type XY_4, belonging to the T_d symmetry group.

The force constants of CF_4, evaluated by us, are placed between Hannah's results [9] and Pistorius' results [8] closer to the latter. It may be noted that the average between Hannah's and Nagarajan's results is very close to the values of this paper.

In conclusion, we may say that the evaluation of the force constants for this type of molecules and ions, by making use of the isotopic splittings leads to results as good as those obtained by using more toilsome methods. Besides using the isotopic splittings it is possible to calculate the five force constants of the ions as rigorously as those of the neutral molecules.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1051–1056 (1966)

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER $H_3[Cr(NCS)_6]$-SÄURE. III

HEXATHIOCYANATOCHROMIATE EINIGER HETEROCYKLISCHER N-BASEN

RALUCA RIPAN, I. GĂNESCU und CS. VÁRHELYI

vom Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Chemischen Fakultät der Babeş-Bolyai Universität Cluj und vom Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Pädagogischen Hochschule Craiova

Eingegangen am 18. März 1966

Es wurden 18 neue Hexathiocyanatochromiate einiger heterocyklischer N-Basen, wie Pyridin-, Pyperidin-, Chinolin- und Acridinderivate erhalten, ihre Löslichkeit im Wasser bestimmt und ihr Pyrolysevorgang thermogravimetrisch untersucht. Es wurde festgestellt, daß wahrscheinlich $H_3[Cr(NCS)_6]$ und $Cr(NCS)_3$ in den meisten Fällen als Abbauzwischenprodukte bei der Thermolyse entstehen.

Die Hexathiocyanatochrom (III)-wasserstoffsäure : $H_3[Cr(NCS)_6]$ [1] bildet eine Reihe von in Wasser schwerlöslichen, violetten, mikrokristallinen Niederschlägen mit heterocyklischen Aminen und besonders mit Alkaloiden. Die Bildung dieser Verbindungen verläuft in den mit Salzsäure oder Schwefelsäure behandelten wässerigen Lösungen der N-Basen unter Einwirkung von $K_3[Cr(NCS)_6]$. Bildung und Eigenschaften dieser Ammoniumsalze vom Typus $(Amin)_3 . H_3 [Cr (NCS)_6]$ wurde im Gegensatz zu den Reineckaten der N-Basen Amin. $H [Cr (NH_3)_2(NCS)_4]$ nur sehr wenig untersucht.

Die Ammoniumsalze : $(Amin)_3 H_3 [Cr (NCS)_6]$ haben im allgemeinen eine wohldefinierte Zusammensetzung, ein relativ großes Molekulargewicht und eine sehr geringe Löslichkeit in wässerigen Lösungen unter wohlausgewählten Bedingungen. Alle diese Eigenschaften führten zur Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten der $K_3 [Cr (NCS)_6]$ in der Analyse der heterocyklischen N-Basen, und besonders in der quantitativen Bestimmung einer Reihe von Alkaloiden und heterocyklischen Aminen mit pharmazeutischer und biologischer Bedeutung.

---

[1] H. ROESLER, *Liebigs Ann. Chem.*, **141**, 185 (1865).

Spacu und Mitarbeiter[2-8] haben die Hexathiocyanatochromiate der Alkaloide: Brucin, Strychnin, Atebrin, Chinin, Cinchonin, Atropin, Morphin, Papaverin, Coffein und Veratrin in reinem Zustand isoliert und einige gravimetrische, potentiometrische und kolorimetrische Methoden für die Bestimmung dieser Substanzen in Arzneimitteln ausgearbeitet. Spacu, Antonescu und Gheorghiu[9] haben auf diesem Wege einige Acridinderivate bestimmt.

Diese Verfasser stellten analytische Methoden mit $K_3[Cr(NCS)_6]$ auch für Phenergan,[8] Largactyl,[9] Flaxedil[10] und Sinopen[11] auf.

Wir haben beobachtet, daß das $K_3[Cr(NCS)_6]$ neben den Alkaloiden auch mit den einfachen heterocyklischen Basen, wie Pyridin-, Pyperidin-, Chinolinderivaten, schwerlösliche Verbindungen bildet.

Wegen der analytischen Bedeutung, haben wir eine Reihe von $(Amin)_3 H_3[Cr(NCS)_6]$-Verbindungen hergestellt und eine systematische thermogravimetrische Untersuchung dieser Klasse von Substanzen durchgeführt. Mit Hilfe dieser Messungen können wir die thermischen Stabilitätsbereiche bestimmen. Der thermogravimetrische Abbau der Substanzen gibt auch Daten hinsichtlich des Mechanismus des Pyrolysevorganges.

In erster Phase der Thermolyse werden wahrscheinlich bei einem endothermischen Prozeß die Basen in Freiheit gesetzt:

$$(Amin)_3 H_3 [Cr(NCS)_6] = 3\ Amin + H_3 [Cr(NCS)_6] \qquad I.$$

Die so entstehende freie Säure zerfällt dann nach der Gleichung:

$$H_3 [Cr(NCS)_6] = Cr(NCS)_3 + 3\ HCNS \qquad II.$$

Das $Cr(NCS)_3$ Pyrolysezwischenprodukt wurde auch bei der thermogravimetrischen Analyse der Reineckate der N-Basen von Krausz und Kovács[12] und Boda und Mitarbeiter[13] nachgewiesen. Der Zerfall des $Cr(NCS)_3$ ist ein exothermischer Vorgang, was aus unseren Thermodifferentialmessungen ersichtlich ist.

Nach Krausz und Kovács[12] tritt bei der Thermolyse der Reineckate auch CrO_3, als Abbauzwischenprodukt auf. Wir konnten aber diese Auffassung im Falle der Hexathiocyanatochromiate nicht bestätigen. Das Endprodukt der Pyrolyse in allen Fällen bei 650—700° ist das grüne Cr_2O_3.

---

[2] P. Spacu und C. Iancu, *Anal. Univ. Buc.*, **20**, 59 (1958).

[3] P. Spacu und C. Iancu, *Anal. Univ. Buc.*, **20**, 63 (1958).

[4] P. Spacu und C. Iancu-Costin, *Anal. Univ. Buc.*, **41**, 31 (1963).

[5] P. Spacu und C. Costin, *Anal. Univ. Buc.*, **13**, 19, (1964).

[6] C. Gheorghiu und R. Costea, *Anal. Univ. Buc.*, **26**, 69 (1960).

[7] C. Gheorghiu und M. Stoica, *Anal. Univ. Buc.*, **41**, 75 (1963).

[8] P. Spacu und E. Antonescu, *Studii și Cercetări Chim. Acad.*, **7**, 247 (1959).

[9] P. Spacu, E. Antonescu und C. Gheorghiu, *Studii și Cercetări Chim. Acad.*, **6**, 573 (1958).

[10] P. Spacu und E. Antonescu, *Studii și Cercetări Chim. Acad.*, **7**, 389 (1959).

[11] P. Spacu und E. Antonescu, *Studii și Cercetări Chim. Acad.*, **8**, 73 (1960).

[12] P. J. Krausz und J. Kovács, *Ann. Univ. Sci. Budapestinensis de R. Eötvös nom. Sect. Chim.*, **4**, 37 (1962).

[13] G. Boda, Cs. Várhelyi und Á. Mostis, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **9**, 63 (1965).

EXPERIMENTELLER TEIL

Synthese der Hexathiocyanatochromiate der N-Basen

20 mMol der heterocyklischen Basen werden mit 10 ml 37proz. Salzsäure und dann mit 25–30 ml Wasser behandelt. Die Mischung wird bis zum Auflösen der Chlorhydrate erhitzt und dann mit Wasser auf 100 ml Volumen aufgefüllt. Die erkaltete Lösung wird mit 10 mMol $K_3[Cr(NCS)_6]$ in 100 ml Wasser versetzt. Die Hexathiocyanatochromiate der N-Basen fällen sofort aus diesen Mischungen als mikrokristalline, violette Massen aus. Nach 1/2–1stündigem Stehenlassen werden die Niederschläge auf einer Nutsche abgesaugt, dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, dann bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet. Es wurden 18 neue Verbindungen von dieser Klasse dargestellt.

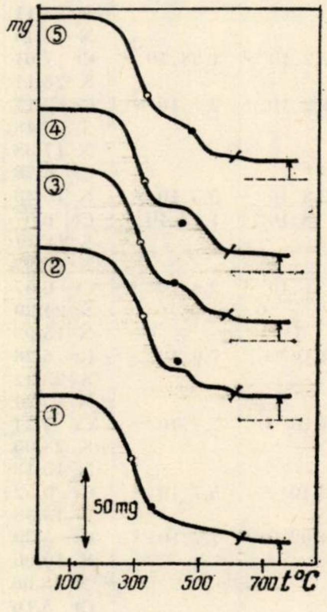


Abb. 1. – Thermogravimetrische Kurven einiger Hexathiocyanatochromiate der heterocyklischen N-Basen :

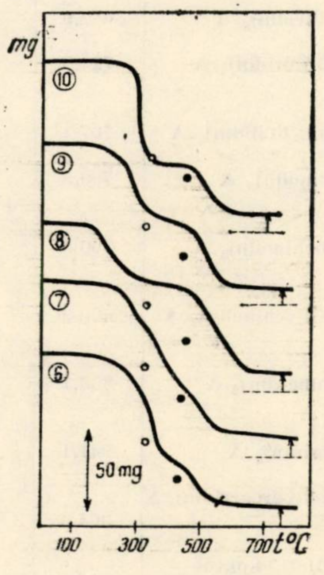


Abb. 2. – Thermogravimetrische Kurven einiger Hexathiocyanatochromiate der heterocyklischen N-Basen :

1. (Pyridin)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *2.* (β-Picolin)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *3.* (γ-Picolin)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *4.* (2, 6-Lutidin)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *5.* (2, 4, 6-Collidin)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$.

6. (Chinolin)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *7.* (Isochinolin)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *8.* (*o*-Oxychinolin)$_6$$H_3$ [Cr(NCS)$_6$] ; *9.* (Chinaldin)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *10.* (Oktohydroacridin)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$.

Formeln, Molargewichte, chemische Analysedaten, Syntheseausbeuten und Löslichkeit der obenerwähnten Salze sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Der Chromgehalt der Proben wurde jodometrisch, der Stickstoffgehalt nach Dumas bestimmt. Der Thiocyangehalt wurde gravimetrisch als $BaSO_4$ bestimmt.

Tabelle 1

Neue Hexathiocyanatochromiate einiger heterocyklischer N-Basen

Nr.	Verbindung	Mol. Gew.	Ausbeute in g (% d.Th.)	Löslichkeit bei 22°		Analyse	
				g/l	Mol/l	*Ber.*	*Gef.*
1	(Pyridin)$_3$. A	640,6	3 70,2	$8,8.10^{-2}$	$1,6.10^{-4}$	Cr 8,12 S 29,97 N 19,67	8,13 30,19 19,55
2	(α-Picolin)$_3$. A	682,9	3,8 83,5	$3,8.10^{-2}$	$6,13.10^{-4}$	Cr 7,61 S 28,11 N 18,45	7,60 28,02 18,20
3	(β-Picolin)$_3$. A	682,9	3,6 79,12	6.10^{-2}	$1,15.10^{-4}$	Cr 7,61 S 28,11 N 18,45	7,70 28,12 18,00
4	(γ-Picolin)$_3$. A	682,9	3,6 79,1	$7,2.10^{-2}$	$1,38.10^{-4}$	Cr 7,61 S 28,11	7,56 28,06
5	(2,6-Lutidin)$_3$. A	724,9	3,2 76,4	$1,2.10^{-2}$	$2,1.10^{-5}$	Cr 7,17 S 26,48 N 17,38	7,12 26,53 17,00
6	(sym. Collidin)$_3$. A	767	4,0 78,2	$2,8.10^{-2}$	$5,5.10^{-4}$	Cr 6,78 N 16,43	6,62 16,20
7	(Chinolin)$_3$. A	790,5	3,8 72,2	8.10^{-3}	$1,73.10^{-5}$	Cr 6,57 S 24,29 N 15,93	6,64 24,19 15,82
8	(Isochinolin)$_3$. A	790,5	3,3 62,6	1.10^{-4}	$2,0.10^{-5}$	Cr 6,57 S 24,29 N 15,93	6,49 24,19 15,60
9	(8-Oxychinolin)$_3$. A	826,9	4,0 72,5	$4,10^{-3}$	$7,6.10^{-5}$	Cr 6,28 S 23,21 N 15,24	6,22 23,17 15,19
10	(Chinaldin)$_3$. A	833,1	4,0 73	$4,10^{-3}$	$7,7.10^{-5}$	Cr 6,24 S 23,05 N 15,13	6,22 22,99 14,91
11	(Acridin)$_3$. A	941,1	6,0 95,6	$3,10^{-3}$	$5,7.10^{-5}$	Cr 5,52 N 13,38	5,44 13,27
12	(Oktohydroacridin)$_3$.A	964,5	6,2 93,3	$4,02.10^{-3}$	$7,7.10^{-5}$	Cr 5,39 S 19,96 N 13,06	5,57 19,89 13,18
13	(9-Methyl-oktohydroacridin)$_3$. A	1007,4	5,5 82	4.10^{-3}	$7,6.10^{-5}$	Cr 5,16 S 19,75 N 12,51	5,15 19,94 12,38
14	(α, α′-Dipyridyl)$_3$. A	870,1	4,8 82,6	$4,02.10^{-3}$	$7,7.10^{-5}$	Cr 5,96 S 22,02 N 19,24	6,19 21,93 19,42
15	(*o*-Phenantrolin)$_3$. A	944,1	5,4 86	4.10^{-3}	$7,6.10^{-5}$	Cr 5,50 S 20,34 N 17,79	5,54 20,29 17,68
16	(Morpholin)$_3$. A	664,9	1,8 41	$3,96.10^{-1}$	$7,69.10^{-2}$	Cr 7,82 S 28,88 N 18,95	7,69 28,78 18,74
17	(1, 2, 2′, 6, 6′-Pentamethylpyperidin)$_3$. A	875,4	5,3 99,9	$4,02.10^{-3}$	$7,7.10^{-5}$	Cr 5,94 S 21,93 N 14,39	6,08 22,04 14,40
18	(Pyperidin)$_3$. A	659	3,6 40,6	$1,44.10^{-1}$	$2,76.10^{-2}$	Cr 7,89 N 21,24	7,85 21,35

A = $H_3[Cr(NCS)_6]$

Die thermogravimetrischen Messungen wurden mit einer üblichen Thermowaage, mit Heizgeschwindigkeit : 10°/Min. durchgeführt.

Es wurden annähernd 100 mg der Substanzen zur Pyrolyse verwendet. Die thermogravimetrischen Analysendaten : Stabilitätsbereich, berechnete und gefundene Menge der wahrscheinlichen Abbauzwischenprodukte : freie Säure : $H_3[Cr(NCS)_6]$ und $Cr(NCS)_3$ und der Zersetzungsendprodukte : Cr_2O_3, sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Wie aus den Thermogrammen 1—18 (Abb. 1—4) hervorgeht, stehen die gefundene und die theoretische $H_3[Cr(NCS)_6]$ (um 300—320°) mit denen der $Cr(NCS)_3$ (um 400—430°) bei den flüchtigeren Aminderivaten im Einklang. Die Zersetzungstemperaturen sind von der Natur der Aminkomponenten abhängig.

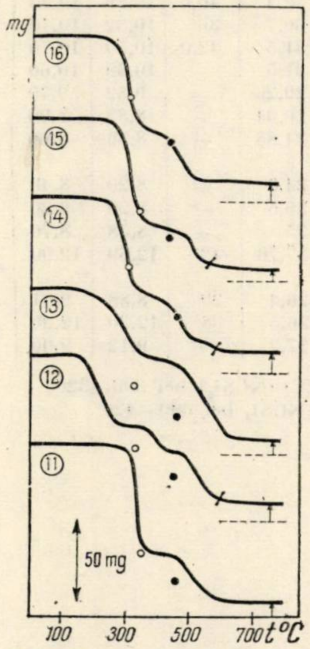


Abb. 3. — Thermogravimetrische Kurven einiger Hexathiocyanatochromiate der heterocyklischen N-Basen :

11, (9-Methyl-oktohydroacridin)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *12*, (Dipyridyl)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *13*, (*o*-Phenantrolin)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *14*, (Morpholin)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *15*, (1, 2, 2′; 6,6′-Pentamethylpyperidin)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *16*, (Pyperidin)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$.

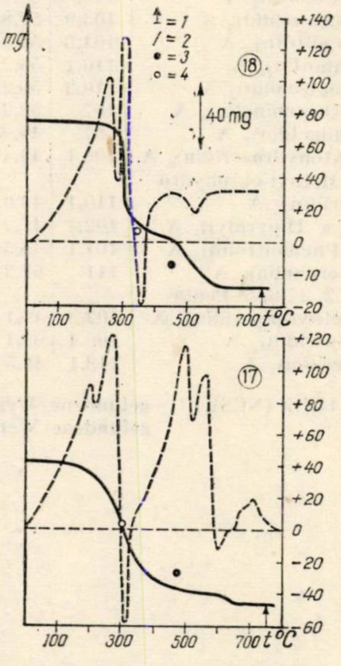


Abb. 4. — Thermogravimetrische und Thermodifferential-Kurven von :

17, (α-Picolin)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *18*, (Acridin)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$. 1, theoretisches Cr_2O_3-Gewicht ; 2, theoretisches CrO_3-Gewicht ; 3, theoretisches $Cr(NCS)_3$-Gewicht ; 4, theoretisches $H_3[Cr(NCS)_6]$-Gewicht.

Die Cr_2O_3-Menge entsteht als Pyrolysenendprodukt in stöchiometrischen Verhältnissen bei allen untersuchten Verbindungen, um 650—700°.

Die Bildung der $H_3[Cr(NCS)_6]$-Säure um 300° mit freiwerdenden Aminmolekülen ist ein endothermischer Prozeß. Die Zersetzung von $Cr(NCS)_3$ um 450—480° verläuft mit Wärmetönung. Diese Erscheinungen gehen aus den DTA-Kurven der Abb. 4. hervor.

Tabelle 2

Thermogravimetrische Analysedaten der Hexathiocyanatochromiate der heterocyklischen N-Basen

Nr.	Verbindung	Probemenge in mg	$H_3[Cr(NCS)_6]$		$Cr(NCS)_3$		Cr_2O_3		Thermischer Stabilitätsbereich T°C
			Ber.	*Gef.*	*Ber.*	*Gef.*	*Ber.*	*Gef.*	
1	$(Pyridin)_3 . A$	105,7	66,6	—	37,3	36,5	12,53	13,1	20–150°
2	$(\alpha\text{-Picolin})_3 . A$	105,7	62,47	—	35,01	35,0	11,76	11,75	20–130°
3	$(\beta\text{-Picolin})_3 . A$	103,9	61,4	—	34,4	35,0	11,56	11,70	20–130°
4	$(\gamma\text{-Picolin})_3 . A$	113,05	66,80	—	33,1	35,0	12,58	12,45	20–180°
5	$(2,6\text{-Lutidin})_3 . A$	103,9	57,86	56,0	32,4	40,0	10,89	10,95	20–220°
6	$(s\text{-Collidin})_3 . A$	104,3	54,8	53,0	30,7	36	10,32	10,10	20–210°
7	$(Chinolin)_3 . A$	110,1	56,25	–	31,5	42,0	10,59	10,70	20–190°
8	$(Isochinolin)_3 . A$	110,2	56,25	—	31,5	—	10,59	10,60	20–170°
9	$(8\text{-Oxychinolin})_3 . A$	107	52,2	60,0	29,26	—	9,82	9,70	20–150°
10	$(Chinaldin)_3 . A$	97	46,98	56	26,34	—	8,85	8,90	20–190°
11	$(Oktohydroacridin)_3 . A$	106,1	44,4	45	24,88	—	8,36	8,60	20–270°
12	$(9\text{-Methyl-oktohydroacridin})_3 . A$	110,1	44,0	45	24,8	—	8,29	8,40	20–290°
13	$(\alpha, \alpha'\text{-Dipyridyl})_3 . A$	102,1	47,2	60	26,5	—	8,29	9,20	20–160°
14	$(o\text{-Phenantrolin})_3 . A$	104,1	44,5	60	25	—	8,38	8,70	20–160°
15	$(Morpholin)_3 . A$	111	67,3	66	37,76	43	12,69	12,90	20–240°
16	$(1, 2, 2', 6, 6'\text{-Pentamethyl-piperidin})_3 . A$	102,3	47,1	47	26,4	29	8,88	9,01	20–340°
17	$(Piperidin)_3 . A$	106,4	65,1	63	36,5	38	12,20	12,20	20–230°
18	$(Acridin)_3 . A$	113,1	48,5	49	27,2	—	9,12	9,00	20–280°

$A = H_3[Cr(NCS)_6]$

gefundene Werte für $H_3[Cr(NCS)_6]$ bei 300–320°
gefundene Werte für $Cr(NCS)_3$ bei 390–420°

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1057–1062 (1966)

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER $H_3[Cr(NCS)_6]$-SÄURE. IV[1]

HEXATHIOCYANATOCHROMIATE EINIGER ALIPHATISCHER UND AROMATISCHER MONO- UND DIAMINE

RALUCA RIPAN, CS. VÁRHELYI und I. GĂNESCU

vom Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Chemischen Fakultät der Babeş-Bolyai Universität Cluj und vom Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Pädagogischen Hochschule Craiova

Eingegangen am 18. März 1966

Es wurde die Wechselwirkung von K_3 $[Cr\ (NCS)_6]$ in wässerigen, salzsauren Lösungen mit einer Reihe von aliphatischen und aromatischen Monoaminen und Diaminen vom Standpunkt ihrer Basizität untersucht. Es wurden 17 Komplexsalze vom Typus $Amin_3H_3[Cr(NCS)_6$ und $Diamin_2H_3[Cr\ (NCS)_6]$ erhalten, ihre Löslichkeit im Wasser und ihr thermischer Abbau thermogravimetrisch untersucht.

In einer früheren Arbeit[1] haben wir 18 neue Hexathiocyanatochromiate einiger heterocyklischer Amine beschrieben.

In Fortsetzung dieser Versuche haben wir auch die Wechselwirkung einer Reihe von aliphatischen und aromatischen primären, sekundären und tertiären Monoaminen und Diaminen mit K_3 $[Cr\ (NCS)_6]$ in salzsauren Lösungen untersucht. Wir haben beobachtet, daß im Gegensatz zu den Reineckaten der primären aromatischen Amine, welche aus konzentrierteren wässerigen Lösungen, als schöne rosafarbige Platten ausscheiden,[2–7] die $H_3[Cr\ (NCS)_6]$-Säure keine wohldefinierten Salze mit den obenerwähnten N-Basen bildet. Aus konzentrierteren wässerigen Lösungen von $K_3[Cr\ (NCS)_6]$ unter Einwirkung von Anilinderivaten mit pK-Werten: 12—16, wie *o*-, *m*- und *p*- Cl-, bzw. Br-, NO_2-Anilin, *m*- und *p*-Nitrotoluidin, 2,4-Dinitro-anilin, 2-Äthyl-4-nitroanilin in verdünnter Salzsäure entstehen keine Niederschläge.

Bei ähnlichen Bedingungen bilden die primären aromatischen Amine mit pK-Werten 9—11, wie die alkylsubstituierten Aniline: *o*-, *m*- und *p*-Toluidin, *o*- und *p*-Äthyl-anilin, α, β Naphthylamin, *o*- und *p*-Anisidin, *o*- und *p*-Phenetidin, nur dunkelviolette, in Wasser unlösliche Öle, die auch nach 3—5tägigem Stehenlassen nicht in kristalline Form umgesetzt werden. Es ist bemerkenswert, daß die heterocyklischen Amine mit pK-Werten 9—12, unlösliche, kristalline $Amin_3\ H_3[Cr(NCS)_6]$-Salze bilden. Daraus geht hervor, daß die Bildung der schwerlöslichen Ammoniumsalze der $H_3\ [Cr(NCS)_6]$ außer den Dissoziationskonstanten der Amine auch von anderen Faktoren beeinflußt ist. Die analogen Verbindungen der tertiären aromatischen Amine scheiden sich aus wässerigen Lösungen als schwerlösliche, mikrokristalline Massen aus. Die aliphatischen Amine mit pK-Werten 3—6 bilden kristalline Substanzen mit dem obenerwähnten Reagenz. Die Löslichkeit dieser Salze nimmt in folgender Reihenfolge: $Methylamin_3\ A > Dimethylamin_3.\ A > Trimethylamin_3.\ A > Tetramethylammonium_3.\ A$, in den analogen Äthylamin, -Propylamin-Reihen, usw. ab.

---

[1] III. Mitteil.: R. Ripan, I. Gănescu und Cs. Várhelyi, *Rev. roumaine Chim.* **11** 1051 (1966).

[2] O. T. Christensen, *J. prakt. Chem.*, (2), **45**, 213 (1892).

[3] R. Coupechoux, *J. Pharm. Chim.*, **30**, 118 (1939).

[4] P. Duquenois und M. Faller, *Bull. soc. chim. France*, (5), **1**, 998 (1939).

[5] H. Carlsohn, *J. prakt. Chem.*, **147**, 29 (1936).

[6] H. Carlsohn und P. Neumann, *J prakt. Chem.*, **147**, 38 (1936).

[7] H. Böhme, *Liebigs Ann. Chem.*, **595**, 169 (1955).

Mit Ausnahme des Benzidins, bilden die einfachen aromatischen Diamine mit zwei $-NH_2$-Gruppen, wie *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamin, *o*-Dianisidin, *m*-Toluylendiamin (1, 2, 4), *o*-Tolidin, *p*, -*p*'-Diamino-diphenylmethan, keine Hexathiocyanatochromiate. Die entsprechenden Verbindungen der aromatischen Diamine mit einem tertiären Stickstoffatom, wie N-dimethyl-... und N-diäthyl-*p*-phenylendiamin konnten wir in reinem kristallinem Zustand erhalten.

Es ist bemerkenswert, daß die aliphatischen und aromatischen Monoamine Hexathiocyanatochromiate vom Typus: $Amin_3H_3\ [Cr(NCS)_6]$ bilden. Die Zusammensetzung der entsprechenden Diaminderivate ist: $Diamin_2\ H_3\ [Cr(NCS)_6]$.

Es wurden 17 neue Derivate der $H_3\ [Cr(NCS)_6]$-Säure erhalten, ihre Löslichkeit in Wasser bei Raumtemperatur und ihre thermische Stabilität thermogravimetrisch untersucht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Es wurden 17 $(Amin)_3\ H_3[Cr(NCS)_6]$- und $(Diamin)_2\ H_3[Cr(NCS)_6]$-Verbindungen nach der in unserer früheren Arbeit[1] beschriebenen allgemeinen Darstellungsmethode aus Chlorhydraten der Amine und aus $K_3[Cr(NCS)_6]$ in wässeriger Lösung erhalten.

Formeln, Molekulargewichte, chemische Analysen, Syntheseausbeuten und Löslichkeit der obenerwähnten Salze sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die thermogravimetrischen Messungen wurden mit einer üblichen Thermowaage, mit Heizgeschwindigkeit: 10°/Min. durchgeführt. Es wurden annähernd 100 mg der Komplexsalze zur Thermolyse verwendet. Die thermogravimetrischen Analysendaten: Stabilitätsbereich, berechnete und gefundene Menge der wahrscheinlichen Abbauzwischenprodukte: freie Säure: $H_3[Cr(NCS)_6]$ und $Cr(NCS)_3$, und Pyrolysenendprodukte: Cr_2O_3 sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Wie aus den Thermogrammen 1—8 (Abb. 1) ersichtlich, stehen die gefundenen und die theoretischen $Cr(NCS)_3$-Mengen im Temperaturbereiche 350—430°, abhängig von der Natur der Aminkomponenten, in Einklang. Der erste Knickpunkt der Thermogramme um 280—320° entspricht in den meisten Fällen dem $H_3[Cr(NCS)_6]$.

Tabelle 1

Neue Hexathiocyanatochromiate einiger aliphatischer und aromatischer N-Basen

Nr.	Verbindung	Mol. Gew.	Ausbeute in g % d. Th	Löslichkeit bei 22°C g/l	Löslichkeit bei 22°C Mol/l	Analyse *Ber.*	Analyse *Gef.*
1	$(Trimethylamin)_3 . A$	580,9	0,7 18,9	$1,3.10^{-3}$	$2,5.10^{-4}$	Cr 8,95 N 21,70	8,78 21,58
2	$(Tetramethylammonium)_3 . A$	626	3,3 79,2	2.10^{-4}	$3,8.10^{-5}$	Cr 8,30 S 30,67 N 20,13	8,42 30,55 20,00
3	$(Äthylamin)_3 . A$	538,7	0,5 13,9	$5,6.10^{-1}$	$17,6.10^{-2}$	Cr 9,65 N 23,39	9,49 23,30
4	$(Diäthylamin)_3 . A$	622,9	2,0 48,1	$2,4.10^{-1}$	$4,5.10^{-2}$	Cr 8,35 N 20,23	8,43 20,27
5	$(Triäthylamin)_3 . A$	707,1	4,5 95,7	4.10^{-2}	$7,7.10^{-4}$	Cr 7,35 N 17,80	7,23 17,61
6	$(Tetraäthylammonium)_3 . A$	794,2	6,2 98,2	8.10^{-3}	$1,5.10^{-5}$	Cr 6,54 N 15,86	6,61 15,61
7	$(Tripropylamin)_3 . A$	833,3	3,3 59,4	$7,2.10^{-2}$	$1,38.10^{-4}$	Cr 6,25 S 23,04 N 15,33	6,30 22,96 15,29
8	$(Dimethylaminoäthanol)_3 . A$	670,9	1,2 26,8	$7,2.10^{-1}$	$1,38.10^{-1}$	Cr 7,75 N 18,78	7,68 18,80
9	$(Triäthanolamin)_3 . A$	851,1	2,0 37,4	$9,6.10^{-1}$	$1,8.10^{-1}$	Cr 6,11 N 14,79	6,18 14,85
10	$(Aminocyklohexan)_3 . A$	698	3,5 75,2	$3,8.10^{-2}$	$7,3.10^{-4}$	Cr 7,45 N 18,05	7,38 18,20
11	$(N\text{-}Diäthylanilin)_3 . A$	851,2	3,5 61,1	$7,04.10^{-2}$	$13,5.10^{-3}$	Cr 6,11 N 14,80	5,99 14,51
12	$(2\text{-}Amino\text{-}Pyridin)_3 . A$	593,7	4,6 77,2	$1,1.10^{-1}$	$2,24.10^{-2}$	Cr 7,58 N 23,57	7,54 23,18
13	$(Benzidin)_2 . A$	770	5,7 74,3	$1,8.10^{-2}$	$3,4.10^{-3}$	Cr 6,75 N 18,18	6,81 18,11
14	$(p\text{-}Amino\text{-}N\text{-}N'\text{-}dimethylanilin)_2 .$	675,9	5,8 85,8	$6,18.10^{-2}$	$1,2.10^{-5}$	Cr 7,69 N 20,71	7,58 20,52
15	$(Piperazin)_2 . A$	573,5	3,7 64,5	$9,2.10^{-2}$	$1,76.10^{-4}$	Cr 9,07 S 32,72	9,13 32,58
16	$(N\text{-}N'\text{-}Tetramethyldiaminodiphenylmethan)_2 . A$	912,2	8,5 93,2	$3,02.10^{-3}$	$5,8.10^{-5}$	Cr 5,70 N 15,35	5,89 15,19
17	$(p\text{-}Amino\text{-}N\text{-}N'\text{-}diäthylanilin)_2 . A$	732	6,4 87,4	$1,21.10^{-3}$	$2,1.10^{-5}$	Cr 7,10 N 19,13	7,17 19,10
	$A = H_3[Cr(NCS)_6]$						

Der thermische Abbau der Diaminderivate ist ein sehr komplizierter Prozeß und in diesen Fällen stehen die berechneten und gefundenen Zwischenproduktmengen nicht in so gutem Einklang.

Das nach Kovács und Krausz [8] bei der thermogravimetrischen Analyse der Reineckate als Pyrolysenzwischenprodukt entstehende CrO_3 konnten wir bei dem Abbau der Hexathiocyanatochromiate nicht nachweisen.

---

[8] P. J. Krausz und J. Kovács, *Ann. Univ. Sci. Budapestinensis de R. Eötvös nom. Sect. Chim.*, 4, 37 (1962).

Aus der DTA-Kurve des (N-Diäthyl-*p*-phenylendiamin)$_2$ H_3 [Cr (NCS)$_6$] (Abb. 3) geht hervor, daß die Bildung von freiem H_3[Cr (NCS)$_6$] auch ein endothermischer Vorgang ist

Tabelle 2

Thermogravimetrische Analysendaten der Hexathiocyanatochromiate einiger aliphatischer und aromatischer Mono- und Diamine

Nr.	Verbindung	Probemenge in mg	H_3[Cr(NCS)$_6$]		Cr (NCS)$_3$		Cr_2O_3		Thermischer Stabilitätsbereich T°C
			Ber.	*Gef.*	*Ber.*	*Gef.*	*Ber.*	*Gef.*	
1	(Trimethylamin)$_3$.A	112,9	78,5	80	44,0	44	14,70	14,50	20–250°
2	(Tetramethylammonium)$_3$.A	111,2	71,7	70	40,2	36	13,50	13,70	20–280°
3	(Äthylamin)$_3$.A	105,0	78,6	75	44,0	41	14,80	14,80	20–250°
4	(Diäthylamin)$_3$.A	113,6	73,6	71	41,3	43	13,85	14,00	20–230°
5	(Triäthylamin)$_3$.A	112,6	64,2	58	36	38	12,10	11,90	20–250°
6	(Tetraäthylammonium)$_3$ A	112,7	57,2	53	32,1	33	10,70	10,70	20–270°
7	(Tripropylamin)$_3$.A	98,2	47,6	47	26,7	30	8,95	9,05	20–230°
8	(Dimethylaminoäthanol)$_3$.A	108,7	65,3	54	36,6	35	12,30	12,20	20–220°
9	(Triäthanolamin)$_3$.A	109,5	51,9	52	29,1	33	9,75	9,90	20–190°
10	(Amino-cyklohexan)$_3$.A	108,4	62,6	61	35,1	34	11,79	11,70	20–250°
11	(N-Diäthylanilin)$_3$.A	107,9	59,5	55	33,4	37	11,20	11,30	20–210°
12	(2-Amino-Pyridin)$_3$.A	107,9	63,5	63	35,6	—	11,96	11,96	20–190°
13	(Benzidin)$_2$.A	107,4	56,3	61	31,5	32	10,60	10,70	20– 90°
14	(N-Dimethyl-*p*-phenylendiamin)$_2$.A	108,4	64,7	66	36,2	—	12,18	12,0	20–210°
15	(Piperazin)$_2$.A	104,1	73,3	78	41	46	13,80	13,90	20–230°
16	(N-N′-Tetramethyldiaminodiphenylmethan)$_2$.A	116	51,4	—	28,8	—	9,70	10,0	20–220°
17	(N-Diäthyl-*p*-phenylendiamin)$_2$.A	104,8	49,7	—	27,8	—	9,35	9,10	20–200°

A = H_3[Cr (NCS)$_6$] gefundene Werte für H_3[Cr (NCS)$_6$] bei 300–325°
gefundene Werte für Cr (NCS)$_3$ bei 400–430°

(um 280–300°). Um 450–480° finden wir kein exothermisches Maximum (Zersetzung von Cr (NCS)$_3$) wahrscheinlich wegen der langsamen Oxydation des nichtflüchtigen Amins in diesem Temperaturbereich.

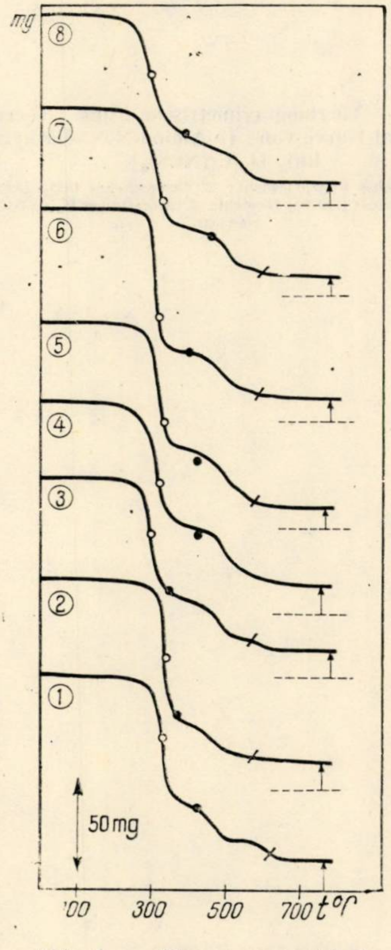


Abb. 1. — Thermogravimetrische Kurven einiger Hexathiocyanatochromiate der aliphatischen N-Basen :

1, (Trimethylamin)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *2*, (Tetramethylammonium)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *3*, Äthylamin)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *4*, (Diäthylamin)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *5*, (Triäthylamin)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *6*, (Tetraäthylammonium)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *7*, (Tripropylamin)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *8*, (Dimethylamino-äthanol)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$.

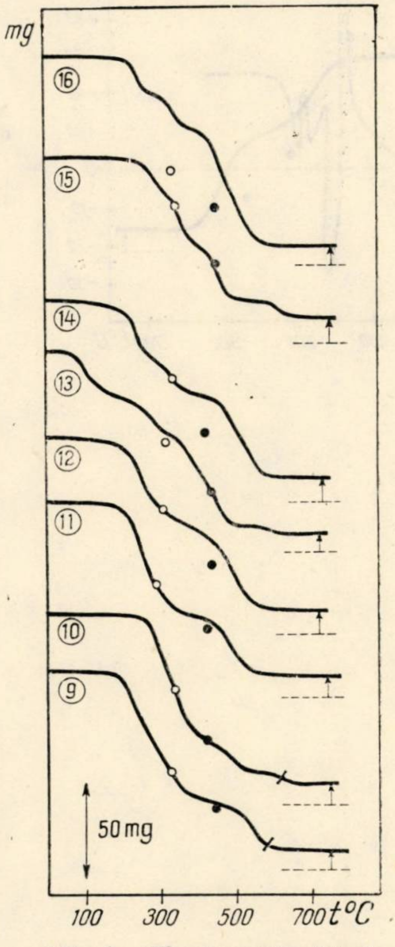


Abb. 2 — Thermogravimetrische Kurven einiger Hexathiocyanatochromiate von aliphatischen Mono- und Diaminen :

9, (Triäthanolamin)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *10*, (Aminocyklohexan)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *11*, (N-N'-Diäthylanilin)$_3$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *12*, (2-Aminopyridin)$_2$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *13*, (Benzidin$_2$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *14*, (*p*-Amino-N-N'-dimethylanilin)$_2$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *15*, (Piperazin)$_2$ $H_3[Cr(NCS)_6]$; *16*, (N-N'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan)$_2$ $H_3[Cr(NCS)_6]$.

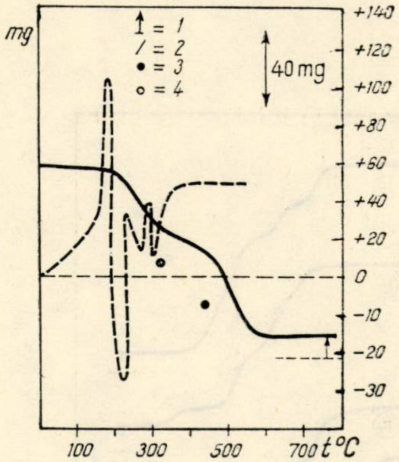


Abb. 3. — Thermogravimetrische und Thermodifferential-Kurve von : (*p*-Amino-N-N′-diäthylanilin)$_2$ $H_3[Cr(NCS)_6]$

1, theoretisches Cr_2O_3-Gewicht; *2*, theoretisches CrO_3-Gewicht; *3*, theoretisches $Cr(NCS)_3$-Gewicht; *4*, theoretisches $H_3[Cr(NCS)_6]$-Gewicht.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1063–1067 (1966)

DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE D'INSTABILITÉ DES ACIDES HEXACHLORO- ET HEXABROMOTELLURIQUES

RALUCA RIPAN et MARIA MARC
Institut de Chimie de l'Académie, Filiale de Cluj

Reçu le 7 janvier 1965

En utilisant la méthode du déplacement de l'équilibre, on a déterminé la constante d'instabilité des acides hexachloro- et hexabromotelluriques pour différentes forces ioniques. On a trouvé les valeurs $2{,}8 . 10^{-2}$ pour $I = 8$ et $5{,}6 . 10^{-1}$ pour $I = 6$ pour l'acide hexachlorotellurique ; $2{,}8 . 10^{-4}$ pour $I = 6$ et $2{,}8 . 10^{-2}$ pour $I = 4$ pour l'acide hexabromotellurique. Les travaux de détermination de la constante de l'acide hexachlorotellurique, pour une force ionique $I = 4$, n'ont donné aucun résultat. Dans ce cas, on a obtenu des courbes caractéristiques aux conditions défavorables à la formation du complexe.

Bien que la propriété du tellure tétravalent de former des anions $[TeCl_6]^{2-}$ et $[TeBr_6]^{2-}$ soit connue depuis 1893 [1], les acides libres n'ont été obtenus qu'en 1947 [2] et dans la littérature il n'existe aucune donnée sur leur stabilité dans les solutions aqueuses.

Dans des travaux antérieurs [3,4], nous avons étudié le comportement du tellure tétravalent en milieu d'acide chlorhydrique et bromhydrique, en établissant les formes sous lesquelles on le trouve dans les solutions, en fonction de la concentration de l'addenda.

Dans le présent travail, nous sommes proposé de déterminer la constante d'instabilité des acides $H_2[TeCl_6]$ et $H_2[TeBr_6]$. Nous avons utilisé la méthode du déplacement de l'équilibre[5], méthode appliquée avec succès dans le cas des complexes à grande et moyenne dissociation, quand la stabilisation de la forme complexe a lieu pour un excès important d'addenda. Nous avons étudié la variation de la densité optique avec l'augmentation de la concentration de l'addenda, en maintenant constantes la concentration de l'ion central et la force ionique de la solution.

Comme il a été établi dans un travail antérieur [4], nous nous trouvons devant un cas simple quand il n'y a qu'un seul ion central et un seul addenda : $M + nA \rightleftarrows MA_n$, l'expression de la constante de dissociation du complexe étant $K = \frac{[M]\,[A]^n}{[MA_n]}$ d'où $\lg K = \frac{[M]}{[MA_n]} + n \lg\ [A]$, en remplaçant $-\lg K$ par P, on obtient l'équation d'une droite :

---

[1] M. Wheeler, *Z. anorg. allg. Chem.*, **3**, 428 (1893).

[2] R. Ripan et R. Paladi, *Ann. Sci. Univ. Jassy*, **30**, 155 (1944–47).

[3] R. Ripan, G. Pop, F. Buţurcă et M. Marc, « Theory and Structure of Complex Compounds », Wroclaw-London, 1963.

[4] R. Ripan et M. Marc, *Studii şi Cercetări Chim., Fil. Cluj*, **14**, 41 (1963).

[5] Babko, « Fizico-khim. analiz. complex. soed. rastv. », Izd. Akad. Nauk U.S.S.R., Kiev, 1955.

$$\lg \frac{[MA_n]}{[M]} = P + n \lg [A]$$

dont on peut calculer n — le coefficient des angles de la droite et K, $-\lg K$ étant l'ordonnée à l'origine. Les autres termes peuvent être trouvés expérimentalement. Le rapport $\frac{[MA_n]}{[M]}$ est trouvé par les densités optiques et $[A]$, dans notre cas, peut être considéré comme la concentration de l'addenda, la quantité d'ions de l'addenda qui prend part à la formation du complexe est comparativement petite et peut être négligée.

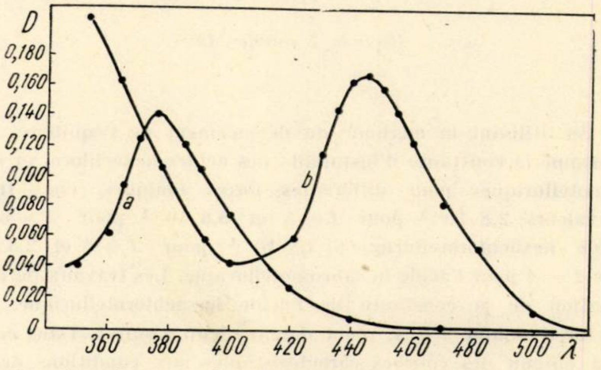


Fig. 1. — Spectre d'absorption des complexes dans la région de 350—500 mμ : *a*, pour l'acide hexachlorotellurique ; *b*, pour l'acide hexabromotellurique.

On est parti du bioxyde de tellure qui conduit, par dissolution dans l'acide chlorhydrique, à la formation du complexe $H_2[TeCl_6]$ avec un maximum d'absorption pour 376 mμ (fig. 1 courbe *a*) et par la dissolution du bioxyde de tellure dans l'acide bromhydrique, il mène à la formation $H_2[TeBr_6]$ avec un maximum d'absorption pour 442 m (fig. 1 courbe *b*).

L'absorption a été mesurée à l'aide du spectrophotomètre Zeiss et du colorimètre FEK—M lorsque cela était possible. La concentration du tellure a été de l'ordre de grandeur 10^{-3}. La concentration de l'acide chlorhydrique a varié entre 0,1 N et 8 N et celle de l'acide bromhydrique entre 0,01 et 6 N. La force ionique de la solution a été maintenue constante à l'aide de l'acide perchlorique et égale à 4, 6, 8 dans le cas de l'acide hexachlorotellurique et 4, 6 dans le cas de l'acide hexabromotellurique.

Les résultats des mesures sont indiqués sur les figures 2 et 3. On observe qu'à mesure que la concentration de l'addenda croît, la densité optique croît également en tendant vers sa valeur limite, représentée par la portion horizontale de la courbe. La valeur limite est atteinte pour les différentes concentrations de l'addenda en fonction de la nature de cet addenda et de la force ionique de la solution. Pour la force ionique 8, la concentration de l'acide chlorhydrique nécessaire pour la formation du complexe est moindre que pour la force ionique 6, et pour la force ionique 4 on ne réussit pas à atteindre la valeur limite, quel que soit l'excès d'acide chlorhydrique ajouté. Donc le rôle de la force ionique dans la stabilité des complexes étudiés est très appréciable. La nature de l'addenda joue un rôle non moins important. A cette même force ionique égale à 6, la stabilité de l'acide hexachlorotellurique est atteinte pour un excès d'addenda, beaucoup plus important que celui qui est nécessaire pour la stabilité de l'acide hexabromotellurique. Les conditions expérimentales et les caractéristiques chimiques générales des composants, permettent de considérer que la portion horizontale de la courbe correspond à la liaison complète de l'ion central dans le complexe. Et alors :

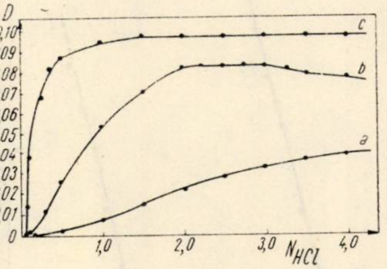


Fig. 2. — Variation de la densité optique avec la concentration de l'acide chlorhydrique : pour des solutions avec : *a*, $I = 4$; *b*, $I = 6$; *c*, $I = 8$.

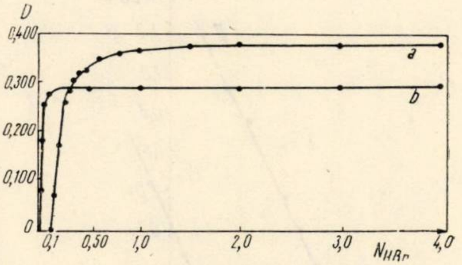


Fig. 3. — Variation de la densité optique avec la concentration de l'acide bromhydrique : pour des solutions avec : *a*, $I = 4$; *b*, $I = 6$ (courbe obtenue calorimétriquement).

$$\frac{[MA_n]}{[M]} = \frac{D_x}{D_o - D_x}$$

où D_o est la densité optique dans la portion horizontale de la courbe. D_x est la densité optique pour une concentration donnée.

En représentant graphiquement en coordonnées lg $\frac{D_x}{D_o - D_x}$ — lg$[A]$ on obtient des droites (fig. 4 et 5) avec $n = 2$ pour les deux complexes et toutes les forces ioniques avec lesquelles nous avons travaillé.

La valeur de n étant connue, nous avons calculé la constante, suivant la formule $K = \frac{D_o - D_x}{D_x}[A]^n$. Les valeurs calculées (tableaux 1 et 2) concordent avec celles trouvées graphiquement de l'ordonnée à l'origine de la droite ($-$ lg K). Les valeurs trouvées graphiquement pour l'acide hexachlorotellurique sont

$$K = 2{,}8.10^{-2} \quad \text{pour } I = 8$$

$$K = 0{,}56 \quad \text{pour } I = 6$$

et pour l'acide hexabromotellurique : $K = 2{,}6.10^{-4}$ pour $I = 6$ et $K = 2{,}9.10^{-2}$ pour $I = 4$.

On peut observer que la stabilité de ces acides complexes croît avec la force ionique de la solution et que pour la même force ionique, par exemple 6, la stabilité de l'acide hexachlorotellurique ($K = 0{,}56$) est environ mille fois plus petite que celle de l'acide hexabromotellurique ($K = 2{,}8 . 10^{-4}$). Pour une force ionique 4, la constante d'instabilité de l'acide hexabromotellurique est de $2{,}8 . 10^{-2}$, tandis que pour l'acide hexachlorotellurique nous n'avons pas pu la calculer. La courbe D — — $[A]$ (fig. 2 courbe *a*) a la forme caractéristique du cas où les conditions

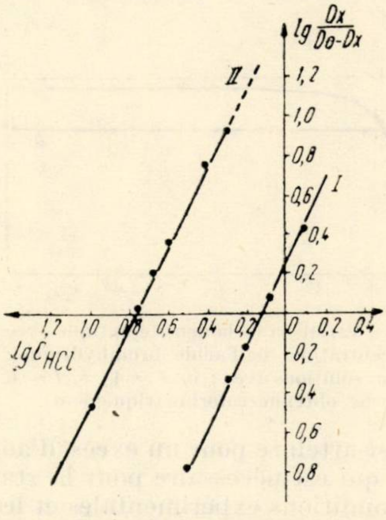


Fig. 4. — Variation de la valeur $\lg \frac{D_x}{D_o - D_x}$ avec la concentration de l'acide chlorhydrique : pour la force ionique : I, 6 ; II, 8.

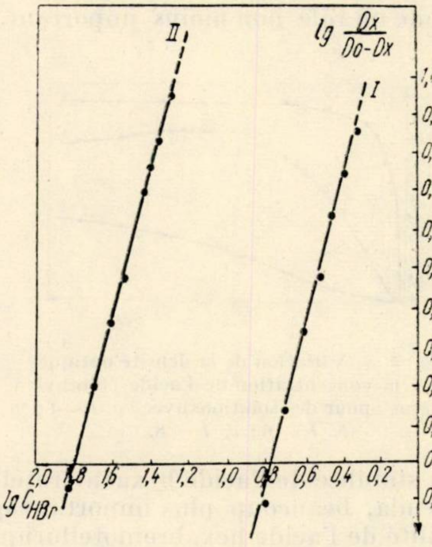


Fig. 5. — Variation de la valeur $\lg \frac{D_x}{D_o - D_x}$ avec la concentration de l'acide bromhydrique : I. pour la force ionique 4 ; II. pour la force ionique 6.

Tableau 1

Calcul de la constante d'instabilité de l'acide hexachlorotellurique

Cas	Force ionique	Conc. HCl	$\frac{D_o - D_x}{D_x}$	K	K moyenne
1	8	0,60	0,085	0,030	$(2{,}9 \pm 0{,}1)\,10^{-2}$
2		0,55	0,102	0,030	
3		0,50	0,115	0,028	
4		0,45	0,141	0,029	
5		0,40	1,183	0,029	
6		0,35	0,243	0,028	
7		0,30	0,328	0,029	
8		0,20	0,447	0,028	
1	6	1,20	0,366	0,53	$(5{,}5 \pm 0{,}2)\,10^{-1}$
2		1,00	0,541	0,54	
3		0,80	0,877	0,56	
4		0,70	1,149	0,56	
5		0,60	1,523	0,55	
6		0,50	2,215	0,55	
7		0,30	6,130	0,55	

Tableau 2

Calcul de la constante d'instabilité de l'acide hexabromotellurique

Cas	Force ionique	Conc. HBr	$\frac{D_o - D_x}{D_x}$	K	K moyenne
1	6	0,015	1,159	$2{,}6 . 10^{-4}$	$(2{,}8 \pm 0{,}2) . 10^{-4}$
2		0,020	0,646	$2{,}6 . 10^{-4}$	
3		0,025	0,440	$2{,}8 . 10^{-4}$	
4		0,030	0,334	$3{,}0 . 10^{-4}$	
5		0,035	0,200	$2{,}7 . 10^{-4}$	
6		0,040	0,170	$2{,}7 . 10^{-4}$	
7		0,045	0,152	$3{,}0 . 10^{-4}$	
8		0,050	0,107	$2{,}7 . 10^{-4}$	
1	4	0,15	—	—	$(2{,}8 \pm 0{,}2) . 10^{-2}$
2		0,20	—	—	
3		0,25	0,462	$2{,}8 . 10^{-2}$	
4		0,30	0,327	$2{,}9 . 10^{-2}$	
5		0,35	0,231	$2{,}9 . 10^{-2}$	
6		0,40	0,180	$2{,}9 . 10^{-2}$	
7		0,45	0,137	$2{,}6 . 10^{-2}$	

nécessaires à la formation du complexe ne sont pas réunies. Dans le cas de ces solutions, en représentant graphiquement, en coordonnées, la densité optique et la longueur d'onde (fig. 6) on n'obtient pas le maximum caractéristique de 376 mμ, mais une légère incurvation de la courbe.

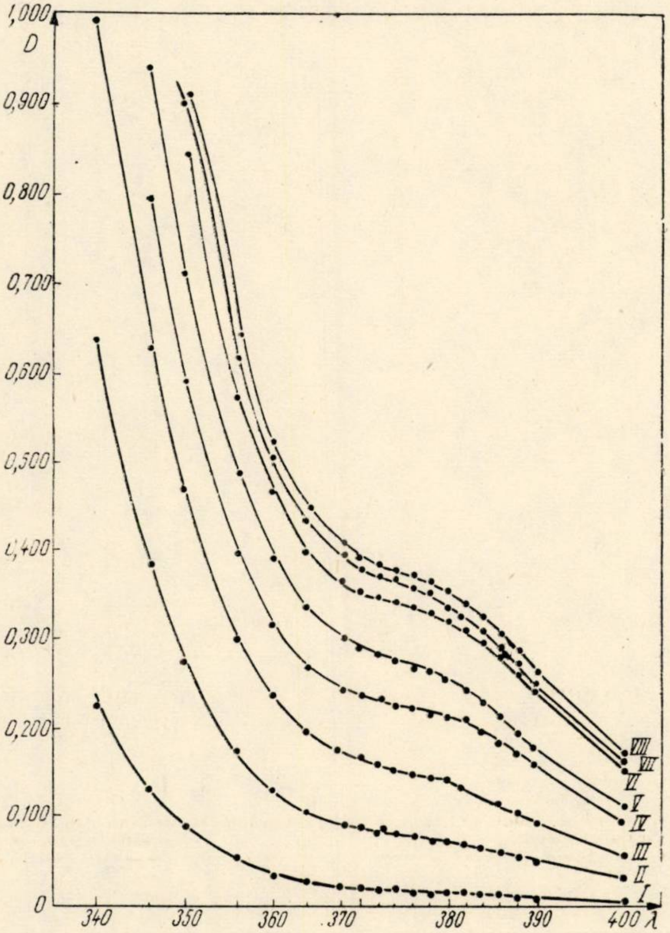


Fig. 6. — Spectre d'adsorption des solutions chlorhydriques pour la force ionique 4 et des concentrations différentes de l'acide chlorhydrique : I — 0,5 N ; II — 1,0 N ; III — 1,5 N ; IV — 2,0 N ; V — 2,5 N ; VI — 3,0 N ; VII — 3,5 N ; VIII — 4,0 N.

Dans le cas de ces deux complexes, la tendance générale d'augmentation de la stabilité, en passant du chlore au brome, est maintenue, la stabilité de l'acide hexabromotellurique étant beaucoup plus grande que celle de l'acide hexachlorotellurique.

[illegible] à la formation du complexe ne sont pas réunies. Dans le cas de ces solutions, en [illegible] exactement, en coordonnées, la densité optique et la longueur d'onde (fig. 8) on n'observe pas le maximum [illegible] de 575 [illegible], mais une légère inflexion de la courbe.

Fig. 8. — Spectres d'absorption des solutions [illegible] des concentrations différentes de [illegible] [illegible]

Dans le cas de ces deux complexes, la [illegible] de la [illegible] du [illegible] est [illegible] la [illegible] de l'acide [illegible] étant beaucoup plus grande que celle de [illegible].

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1069–1072 (1966)

CALCULATION OF COMPLEXITY CONSTANTS FOR THE COMPOUNDS OF MA AND MA_2 TYPES IN THE UO_2-RCOO^- SYSTEMS IN AQUEOUS SOLUTION

P. SPACU, FLORICA POPEA and C. I. LEPĂDATU

Institute of Inorganic Chemistry,
Academy of the Socialist Republic of Romania, Bucharest

Received February 18, 1966

The complexity constants of some uranyl ion compounds with haloacetic acids $RCOO^-$ ($R = CH_2Cl$, CH_2Br, $CHCl_2$) of the types MA and MA_2 are estimated by making use of a spectrophotometric method substantiated by K. Yatsimirskii. The results obtained are compared with those for $UO_2-CH_3COO^-$ system and interpreted on the basis of the inductive effect of the ligands.

In some previous articles,[1-3] the complexity constants of some uranyl ion compounds with haloacetic acids have been estimated, by means of a spectrophotometric method named the "straight lines" (Asmus) technique.[4]

For all the systems mentioned in these articles, Asmus' technique allowed the evaluation of complexity constants only for the compounds of general formula $UO_2(RCOO)_3^-$. However, the straight lines method gives some hints [1,3] about the presence in solution of $UO_2(RCOO)^+$ and $UO_2(RCOO)_2$ complexes, in agreement with Ahrland's conclusions.[5,6]

It is the aim of this paper to evaluate their complexity constants. To this purpose, we shall use a spectrophotometric method substantiated and applied by K. Yatsimirskii *et al.*[7,8] This method is especially appropriate, since it leads to good results for less stable complexes. This seems to be the case of the uranyl ion compounds, less stable, as a consequence of their chemical bonds generally with a strong ionic character.

---

[1] P. Spacu, Fl. Popea and C. Tohăneanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 39 (1965) ($UO_2-CH_2ClCOO^-$).

[2] P. Spacu, Fl. Popea and C. Tohăneanu, *ibid.*, **10**, 47 (1965) ($UO_2-CH_2BrCOO^-$).

[3] P. Spacu and Fl. Popea, *Studii și Cercetări Chim. Acad.*, **11**, 353 (1963) ($UO_2-CHCl_2COO^-$).

[4] E. Asmus, U. Hinz, K. Ohls and W. Richley, *Z. analyt. Chem.*, **178**, 104 (1960).

[5] S. Ahrland, *Acta Chem. Scand.*, **5**, 199 (1951).

[6] S. Ahrland, *ibid.*, **3**, 783 (1949).

[7] K. B. Yatsimirskii, *Zhur. neorg. Khim.*, **1**, 2306 (1956).

[8] K. B. Yatsimirskii and T. Feodorova, *ibid.*, **1**, 2310 (1956).

The principles of the method are as follows [9]:
For a series of compounds MA, MA_2, ..., MA_n with step complexity constants

$$k_n = \frac{[MA_n]}{[M]\,[A]^n}, \tag{1}$$

the optical density is

$$\frac{E}{d} = \varepsilon_M[M] + \varepsilon_1\,[MA] + \varepsilon_2\,[MA_2] + \ldots + \varepsilon_n[MA_n]. \tag{2}$$

From (1) — (2), the molar extinction is

$$\bar{\varepsilon} = \frac{E}{d c_M} = \frac{\varepsilon_M + \varepsilon_1\,k_1\,[A] + \varepsilon_2\,k_2\,[A]^2 + \ldots}{1 + k_1\,[A] + k_2\,[A]^2 + \ldots} \tag{3}$$

where E — the extinction of the solution; d — width of the cell; ε_M, ε_1, ε_2 ... molar extinctions corresponding to step compounds; c_M — initial concentration of metal and $[MA]$, $[MA_2]$ etc. — concentrations of the step compounds.

The last expression may be written as

$$\overline{\Delta\varepsilon} = \frac{\Delta\varepsilon_1\,k_1[A] + \Delta\varepsilon_2\,k_2\,[A]^2 + \ldots}{1 + k_1[A] + k_2\,[A]^2 + \ldots} \tag{4}$$

where

$$\overline{\Delta\varepsilon} = \bar{\varepsilon} - \varepsilon_M\,;\ \Delta\varepsilon_1 = \varepsilon_1 - \varepsilon_M\,;\ \Delta\varepsilon_2 = \varepsilon_2 - \varepsilon_M \ \text{ etc.}$$

The complexity constants are obtained from (4) by extrapolation, as follows:

From $f_1 = \dfrac{\overline{\Delta\varepsilon}}{[A]}$, one may find $\lim\limits_{[A]\to 0} f_1 = a_1 = \Delta\varepsilon_1 k_1$. "$a_1$" is practically obtained from $f_1 = \dfrac{\Delta\bar{\varepsilon}}{[A]}$, by extrapolation of the curve, obtained plotting f_1 (ordinate) *versus* $[A]$ (abscissa). From $\lim\limits_{[A]\to 0} \dfrac{df_1}{d\,[A]} = a_2 = \Delta\varepsilon_2 k_2 - \Delta\varepsilon_1 k_1^2$, "$a_2$" may be found by extrapolation of the curve, obtained plotting $f_2 = \dfrac{f_1 - a_1}{[A]}$ (ordinate) *versus* $[A]$ (abscissa).

Generally, the extrapolation of $f_i = \dfrac{f_{i-1} - a_{i-1}}{[A]}$ leads to

$$\lim_{[A]\to 0} f_i = a_i = \Delta\varepsilon_i k_i - \Delta\,\varepsilon_1 k_1^i. \tag{5}$$

By substituting $y = \dfrac{1}{[A]}$ in (4), we obtain

$$\overline{\Delta\varepsilon} = \frac{\Delta\varepsilon_n k_n + \Delta\varepsilon_{n-1} k_{n-1} y + \ldots + \Delta\varepsilon_1 k_1 y^{n-1}}{k_n + k_{n-1} y + \ldots + k_1 y^{n-1} + y^n}. \tag{6}$$

---

[9] H. L. Schläfer, "Komplexbildung in Lösung", Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1961, Chapt. VIII.

The extraction of $\overline{\Delta\varepsilon}$ for $y \to 0$, gives $\lim\limits_{y\to 0} \overline{\Delta\varepsilon} = b_1 = \Delta\varepsilon_n$;

$$\lim_{y\to 0} \frac{d\,\overline{\Delta\varepsilon}}{dy} = b_2 = (\Delta\varepsilon_{n-1} - \Delta\varepsilon_n)\frac{k_{n-1}}{k_n}$$

"b_2" is obtained by extrapolation, taking $y = \dfrac{1}{[A]}$ on the abscissa and $\dfrac{\overline{\Delta\varepsilon} - b_1}{y}$ on the ordinate.

As pointed out, [5,6] the uranyl ion can form in aqueous solutions with the acetic acid and its haloderivatives, only three kinds of compounds of general formulas MA, MA_2 and MA_3. Indeed, the uranyl ion can build only six chemical bonds [10,11] perpendicular to the O—U—O axis and with the acetic acid or its derivatives (bidentate ligands) only mononuclear compounds [5,6] of the types shown above. In order to apply Yatsimirskii's method, we must find some relations containing k_1, k_2 and k_3, the complexity constants of the three kinds of compounds MA, MA_2 and MA_3. These relations are

$$\begin{aligned} a_1 &= \Delta\varepsilon_1 k_1 \\ a_2 &= \Delta\varepsilon_2 k_2 - a_1 k_1 \\ a_3 &= \Delta\varepsilon_3 k_3 - a_1 k_1^2 \\ b_1 &= \Delta\varepsilon_3 \\ b_2 &= (\Delta\varepsilon_2 - \Delta\varepsilon_3)\frac{k_2}{k_3}. \end{aligned} \tag{7}$$

From (7), k_1 and k_2 may be easily determined, since k_3 is known [1,3] and as we shall see, $b_2 \simeq 0$ (at high ligand concentrations, the molar extinctions do not practically change).

EXPERIMENTAL AND DISCUSSIONS

The molar extinctions were determined for the absorption band at 420mμ by means of VSU 1 spectrophotometer. The procedure is the same as that [1,3] for the determination of k_3. The pH of the buffered solution (RCOOH—RCOONa) was stabilized at 1.6 and $c_M = 0.016$ M/l.

Table 1 shows the molar extinctions $\bar{\varepsilon}$ as a function of the ligand concentration (expressed in M/l) :

Table 1

[A] ml	$UO_2-CH_2ClCOO^-$	$UO_2-CH_2BrCOO^-$	$UO_2-CHCl_2COO^-$
0.00	7.5	7.5	7.5
0.02		10.6	8.7
0.03	8.5	12.4	9.3
0.05	9.2	14	9.7
0.07	9.5	15	10.4
...	...	...	...
0.68	13	22.2	13
0.72	13	22.2	13
0.76	13	22.2	13

---

[10] S. Mc. Glynn and J. Smith, *J. Mol. Spectr.*, **6**, 164 (1961).

[11] W. Zachariasen and H. Plettinger, *Acta cryst.*, **12**, 526 (1959).

Table 2 shows a_1 and b_1 obtained by the extrapolations indicated above by making use of the values summarized in table 1.

Table 2

systems / coefficients	$UO_2-CH_2ClCOO^-$	$UO_2-CH_2BrCOO^-$	$UO_2-CHCl_2COO^-$
a_1	34	160	60
b_1	5.5	14.7	5.5

Other values, i.e. a_2, a_3 and b_2 are nearly zero.

Using (7) and k_3 values previously calculated,[1,3] those of k_1 and k_2 are as follows :

Table 3

UO_2-RCOO^-	$k_1\left(\frac{M}{1}\right)^{-1}$	$k_2\left(\frac{M}{1}\right)^{-2}$
$R = CH_3$	240	2.3×10^4
$R = CH_2Cl$	20	124
$R = CH_2Br$	15	163
$R = CHCl_2$	22	238

For comparison, the constants k_1 and k_2 found [5] for $UO_2 - CH_3COO^-$ are given. As it may be seen from table 3, each k_1 and k_2 has approximately the same order of magnitude in all three systems with haloacetic acids, being comparable with that extinctiometrically obtained by S. Ahrland[6] for $UO_2 - CH_2ClCOO^-$ $[k_1 = 24 \pm 3(M/l)^{-1}; k_2 = 150 \pm 40(M/l)^{-2}]$. The lowering in k_1 and k_2 values passing from $UO_2-CH_3COO^-$ to UO_2-RCOO^-($R = CH_2Cl$; CH_2Br; $CHCl_2$) can be assigned to the inductive effect of the halides. This effect has been discussed in a previous note [12] for $UO_2(RCOO)_3^-$, but it is also valid for $UO_2(RCOO)^+$ or $UO_2(RCOO)_2$.

As emphasized, a sudden drop in the complexity constant values takes place if one hydrogen atom is substituted in the acetic acid for one halide ion. Further substitutions do not cause practically changes in the complexity constant values as deriving from the statistical law of mass action.

This fact may be easily proved for the systems herein studied (table 3). As it may be seen, each k_1 and k_2 has the same order of magnitude in all systems with haloacetic acids, but a sudden drop in its value passing from $UO_2-CH_3COO^-$ to UO_2-RCOO^- ($R = CH_2Cl$; CH_2Br; $CHCl_2$) may be observed.

---

[12] P. Spacu, Fl. Popea, C. Lepădatu and C. Tohăneanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 59 (1965).

Revue Roumaine de Chimie. **11**, 1073–1077 (1966)

REFRAKTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG ÜBER DIE BILDUNG DER KOMPLEXEN GADOLINIUM-HALOGENIDE IN WÄSSERIGER LÖSUNG

P. SPACU und ILEANA ALBESCU

aus dem Institut für Anorganische Chemie
der Akademie der Sozialistischen Republik Rumänien, Bukarest

Eingegangen am 4. März 1966

Das refraktometrische Studium der Systeme GdX_3–MeX, Me = Na, K, Cs, X = Cl, Br in konzentrierten Lösungen zeigt die Bildung folgender Verbindungen : Me [$GdCl_4$], Me = K, Cs ; Me [$GdBr_4$], Me = Na, K. Ebenso wie im Falle des Samariums und Europiums sind die betreffenden Bromide beständiger.

Im Rahmen des allgemeinen refraktometrischen Studiums über die Bildung in konzentrierten wässerigen Lösungen der komplexen Halogenide in den Systemen vom Typus Ln X_3 – MeX, in denen X = Cl, Br und Me = Na, K, Cs, haben wir das System Gd X_3 – MeX untersucht.

Die Literaturangaben zeigen das Studium des Systems Gd $(NO_3)_3$ – – NH_4NO_3–HNO_3 [1] wie auch die Reaktion zwischen $GdCl_3$ und Alkalichloriden (NaCl, KCl) in Schmelzen. [2]

Das Zustandsdiagramm für das System $GdCl_3$ – NaCl zeigt eine einzige Verbindung und zwar Na_3GdCl_6 und für das System $GdCl_3$–KCl drei Verbindungen an : K_2GdCl_5 das inkongruent schmilzt, wie auch KGd_3Cl_{10} und K_3GdCl_6 die kongruent schmelzen.

Unsere Ergebnisse wurden unter andern Bedingungen erhalten.

Im Arbeitsverfahren haben wir die Apparatur und die Rechnungsmethoden des Brechungsexponenten benutzt, die in den vorhergehenden Abhandlungen, über denselben Typus der Systeme und unter denselben Bedingungen dargelegt wurden. [3,4]

Die Gadoliniumhalogenide wurden aus dem betreffenden Oxid von Reinheit 99,9% der Firma Johnson Matwendie hergestellt.

Die Salze wurden analysiert um das Kristallwasser zu bestimmen.

Die Konstanten B_i für die Berechnung des theoretischen Brechungsexponenten wurden für eine Reihe von 15 Lösungen des $GdCl_3$ und

---

[1] I. Z. Babievskaya und F. M. Pereman, *Zhur. neorg. Khim.*, **10**, 681, (1965).

[2] B. G. Corshunov und D. V. Drobot, *Zhur. neorg. Khim.*, **10**, 939 (1965).

[3] P. Spacu I. Albescu und Eug. Dragomir, *Studii şi Cercetări Chim. Acad.*, **10**, 97 (1962); **11**, 345 (1962); **12**, 267, 277, 373 (1963).

[4] P. Spacu und I. Albescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 79 (1966).

$GdBr_3$ aus den Änderungskurven des konzentrationsabhängigen Brechungsexponenten festgelegt.

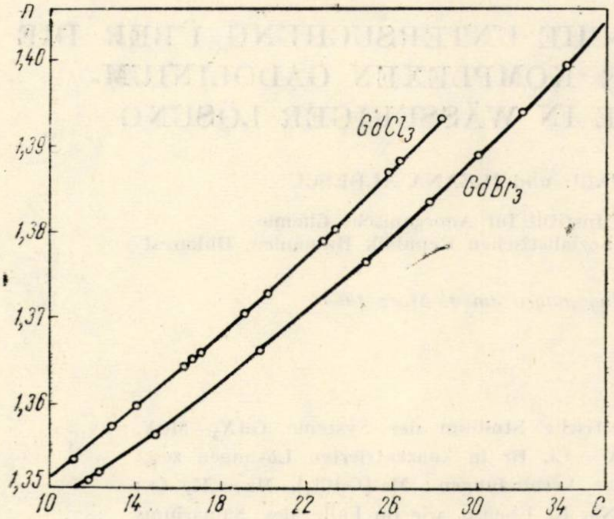


Abb. 1. — Änderungskurve des konzentrationsabhängigen Brechungsexponenten für wässerige $GdCl_3$- und $GdBr_3$-Lösungen.

Diese Kurven werden in Abb. 1 dargestellt, indem wir für die Berechnung des theoretischen Brechungsexponenten die bekannte Formel verwendeten:

$$n_i = \frac{xn_1 d_1 + yn_2 d_2}{xd_1 + yd_2} - \frac{xyd_1 d_2}{(xd_1 + yd_2)^2} [B_{i_1} c_1^2 + B_{i_2} c_2^2 - (B_{i_1} + B_{i_2}) c_1 c_2]$$

wobei wir mit äquimolaren Lösungen arbeiteten.

Für nichtäquimolare Lösungen wurde der theoretische Brechungsexponent nach der Formel:

$$n_i = \frac{xn_1 d_1 + yn_2 d_2 + wn_3 d_3}{xd_1 + yd_2 + wd_3}$$

berechnet.

In beiden Fällen wurden dieselben Ergebnisse erzielt.

Die experimentellen Angaben verfolgt man in Tabellen 1, 2 und 3.

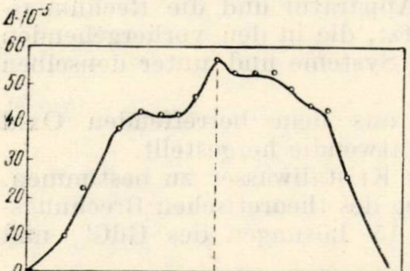


Abb. 2. — Kurve des äquimolaren Systems $GdCl_3 + KCl$.

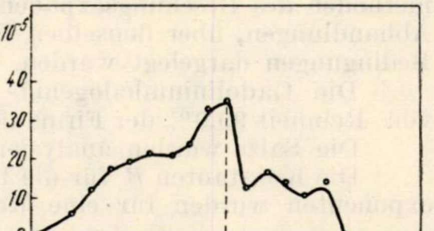


Abb. 3. — Kurve des äquimolaren Systems $GdCl_3 + CsCl$.

Tabelle 1

Die Systeme $GdCl_3 - Me^ICl$ ($Me^I = K,Cs$)

Untersuchtes System	Konz. %	Molarität	$n_D^{20°}$	$d_{20°}$	Bi = 10^{-5}
$GdCl_3$	26,28	0,997	1,39133	1,3238	1,5017
KCl	7,394	0,992	1,34278	1,04566	0,254
$GdCl_3$	26,28	0,997	1,39133	1,3238	
K Cl	14.88	1.997	1.35307	1,09645	—
$GdCl_3$	26,28	0,997	1,39133	1,3238	1,5017
Cs Cl	16,814	0,998	1,34737	1,14346	0,530

Tabelle 2

Die Systeme $GdBr_3 - Me^IBr$($Me = Na$, K)

Untersuchtes System	Konz. %	Molarität	$n_D^{20°}$	$d_{20°}$	Be—10^{-5}
Gd Br_3	19,796	0,498	1,36606	1,20570	1,6515
Na Br	3,504	0,68	1,33766	1,02576	0,7445
Gd Br_3	39,703	1	1,41495	1,51775	1,6515
Na Br	10,244	0,996	1,34757	1,08242	0,7445
Gd Br_3	19,796	0,498	1,36606	1,20570	1,6515
K Br	5,472	0,459	1,33932	1,03821	0,603
Gd Br_3	39,703	1	1,41495	1,51775	1,6515
K Br	11,961	1,005	1,34754	1,08927	0,603

Tabelle 3

Δ_n in nichtäquimolaren Systemen

X GdX_3	Y KX	W H_2O	$GdCl_3 + KCl$ 1 : 2	$\frac{ym_2}{x\,m_1}$	$GdBr_3 + KBr$ 1 : 2	$\frac{ym_2}{xm_1}$
4	0,5	20,5	—	—	+478	1 :0,12
4	1,0	10,10	+181	1 : 0,50	+470	1 :0,25
4	1,5	10,95	+185	1 : 0,75	+469	1 :0,38
4	2,0	10,90	+183	1 : 1,00	+468	1 :0,51
4	2,5	10,85	+187	1 : 1,25	+463	1 :0,64
4	3,0	10,80	+185	1 : 1,50	+456	1 :0,77
4	3,5	10,75	+180	1 : 1,75	+455	1 :0,89
4	4,0	10,70	+181	1 : 2,00	+455	1 :1,02
4	4.5	10,65	+177	1 : 2,25	+449	1 :1,15
4	5,0	10,60	+175	1 : 2,50	+445	1 :1,28
4	5,5	10,55	+176	1 : 2,75	+442	1 : 1,41
4	6,0	10,50	+171	1 : 3,00	+430	1 : 1,33
4	6,5	10,45	+170	1 : 3,25	+426	1 : 1,61
4	7,0	10,40	+169	1 : 3,50	—	—
4	7,5	10,35	+167	1 : 3,75	—	—
4	8,0	10,30	+164	1 : 4,00	—	—
4	8,5	10,25	+161	1 : 4,25	—	—
4	9,0	10,2	+160	1 : 4,50	—	—

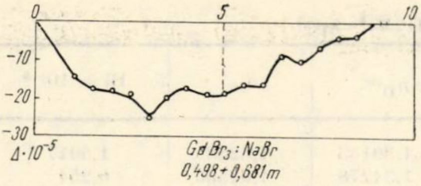


Abb. 4. — Kurve des äquimolaren Systems 0,5 M $GdBr_3$ + NaBr.

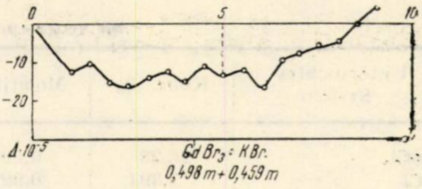


Abb. 5. — Kurve des äquimolaren Sytems 0,5 M $GdBr_3$ + KBr.

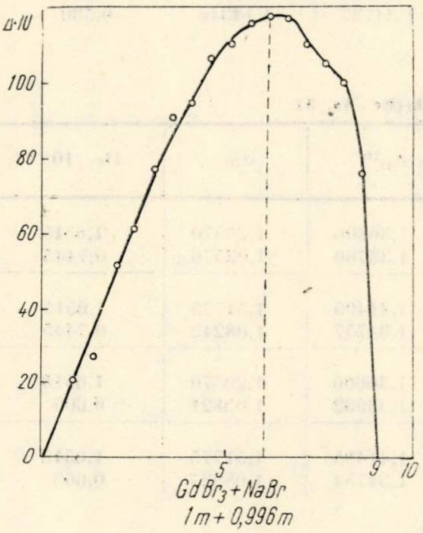


Abb. 6. — Kurve des äquimolaren Systems 1 M $GdBr_3$ + NaBr.

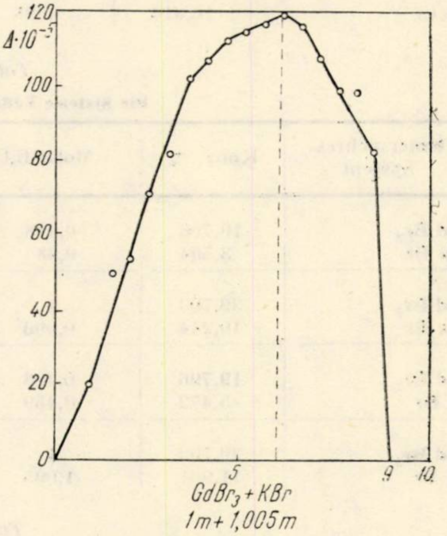


Abb. 7. — Kurve des äquimolaren Systems 1 M $GdBr_3$ + KBr.

ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN

Wie die Kurve der Abweichungswerte anzeigt, bildet sich bei den Chloriden, sowohl für die äquimolaren, als auch für die nichtäquimolaren Lösungen, eine einzige Verbindung, Me $[GdCl_4]$, Me = K, Cs.

Im System $GdCl_3$ — NaCl sind die Ergebnisse weniger entscheidend, die Abweichungskurve zeigt wenig beständige Verbindungen an.

Ein ausgesprocheneres Bestreben, beständigere Verbindungen zu bilden, bemerkt man bei den alkalischen Bromidsystemen.

Zum Unterschied von den bisher untersuchten Systemen in der Reihe der Lanthanide, bei denen die Bromidkurve zu beiden Seiten der Abszissen schwingt, ohne die Bildung irgendwelcher Verbindung anzuzeigen, sind beim Gadolinium die Abweichungswerte, welche die Bildung und eine größere Stabilität derselben angeben groß.

Vom diesem Gesichtspunkt aus, bemerken wir ein dem Samarium- und Europiumhalogenid ähnliches Verhalten.

Da das Studium der äquimolaren 0,5 M Lösungen solche Verbindungen angab, hat man auch für 1 M Lösungen untersucht; in diesem Fall sind die Abweichungswerte positiv und groß, wie aus den betreffenden Abbildungen ersichtlich ist.

Für das System $GdBr_3-KBr$ erscheint eine Verbindung $K[GdBr_4]$, sowohl in 0,5 M Lösungen, als auch in 1 M Lösungen, die in der Nähe des Verhältnisses 1 : 1 liegt.

Für das System $GdBr_3-NaBr$, läßt sich in beiden Fällen auf die Verbindung $Na[GdBr_4]$ schließen, deren Maximum, im Vergleich zum Verhältnis 1 : 1 etwas verschoben ist.

Revue Roumaine de Chimie, 11, 1073–1077 (1966)

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1079–1082 (1966)

REFRACTOMETRIC STUDY ON THE FORMATION OF EUROPIUM COMPLEX HALIDES

P. SPACU and EUGENIA IVAN

Institute of Inorganic Chemistry
Academy of the Socialist Republic of Romania, Bucharest

Received March 4, 1966

In concentrated aqueous solutions, the refractometric method evidenced for the systems : $EuCl_3-MeCl$ (Me = Na, K, Cs) and $EuBr_3-MeBr$ (Me = Na, K), the formation of complex halides : $Me[EuCl_4]$ (Me = Na, K, Cs) ; $Na[EuBr_4]$ and of some association compounds of the type $Me[EuX_4].EuX_3$ (Me = Na, K) and (X = Cl, Br).

On studying the system $EuCl_3-NaCl$ by means of the thermal analysis, B. G. Korsunov and D. V. Drobot [1] recently reported the formation of the following compounds : $Na_2[EuCl_5]$ and $Na_3[EuCl_6]$.

The present paper continues the refractometric study on the formation in concentrated aqueous solutions of complex halides of lanthanides and reports the results obtained for the systems : $EuX_3 - MeX$, where X = Cl, Br and Me = Na, K, Cs.

The procedure, the apparatus and the methods of calculation for the theoretical refraction index, may be found in a series of previous papers,[2] in which the systems of the type $LnX_3 - MeX$, where Ln = La, Ce, Pr, Nd, Er, Yb ; X = Cl, Br, and Me = Na, K, Rb, or Cs, were refractometrically studied.

Europium chloride and bromide have been prepared from europium oxide 98% (Johnson-Mathews – LTD).

The constants needed for the calculation of the theoretical refraction index were algebraically calculated from the variation of refraction index as function of the concentration for a series of 10–15 solutions from each component of the system. The curves obtained are represented in figure 1.

Equimolar solutions were used (table 1), by applying the principle of continuous variations and the deviation Δn was graphically represented *versus* the composition of the mixture

$$\Delta n = n_t - n_D^{20^\circ}$$

---

[1] B. G. Korsunov and D. V. Drobot, *Zhur. neorg. Khim.*, **10**, 2310 (1965).

[2] P. Spacu, Ileana Albescu and Eugenia Dragomir, *Rev. Chim. Acad.*, **8**, 31 (1963) ; *Studii și Cercetări Chim. Acad.*, **11**, 267, 277, 373 (1963) ; **14**, 17 (1965).

For $EuX_3 - KX$ systems, non-equimolar solutions (1 : 2) (table 2) were also used, by applying the molar ratio method. In this case, Δn is represented against the molar ratio of the components.

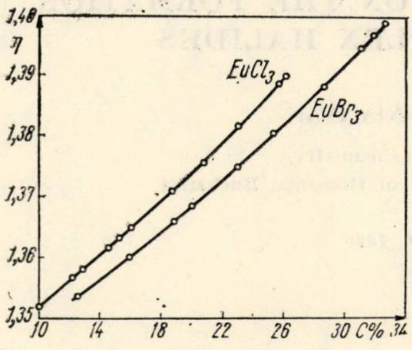


Fig. 1. — Variation curves of refractive index as against concentration for $EuCl_3$ and $EuBr_3$ aqueous solutions.

The experimental data are given in the following tables and figures.

Table 1

Equimolar systems

Systems studied	Initial components	Conc. %	Molarity	$n_D^{20°}$	$d_{20°}$	$Bi.10^{-5}$
$EuCl_3-NaCl$	$EuCl_3$	25.854	1.0008	1.38915	1.30019	1.6024
	NaCl	5.841	0.999	1.34297	1.04020	0.1774
$EuCl_3-KCl$	$EuCl_3$	25.854	1.0008	1.38915	1.30019	1.6024
	KCl	7.450	0.999	1.34283	1.04020	0.254
$EuCl_3-CsCl$	$EuCl_3$	25.858	1.001	1.38917	1.30022	1.6024
	CsCl	16.886	1.003	1.34745	1.14423	0.53
$EuBr_3-NaBr$	$EuBr_3$	39.284	1.003	1.41801	1.52850	2.0014
	NaBr	10.294	1.0003	1.34771	1.08280	0.7445
$EuBr_3-KBr$	$EuBr_3$	39.284	1.003	1.41801	1.52850	2.0014
	KBr	11.915	1.001	1.34758	1.08943	0.603

Table 2

Non-equimolar systems

Systems studied	Initial components	Conc. %	Molarity	$n_D^{20°}$	$d_{20°}$
$EuCl_3-KCl$	$EuCl_3$	25.858	1.001	1.38917	1.30022
	KCl	14.915	2.0004	1.35314	1.09681
$EuBr_3-KBr$	$EuBr_3$	39.052	0.997	1.41759	1.52517
	KBr	23.818	2.001	1.36433	1.19582

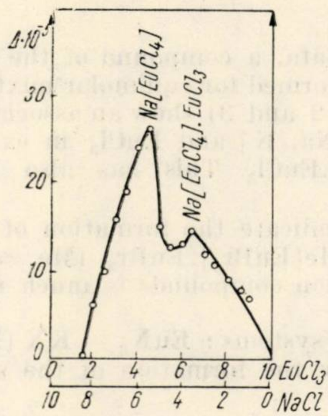


Fig. 2. Deviation curve Δn in the system $EuCl_3-NaCl$.

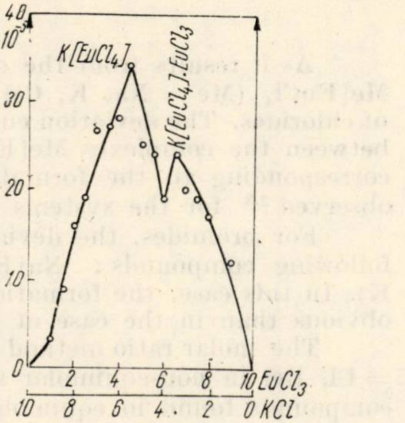


Fig. 3. — Deviation curve Δn in the system $EuCl_3-KCl$.

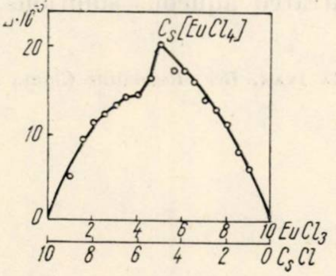


Fig. 4. — Deviation curve Δn in the system $EuCl_3-CsCl$.

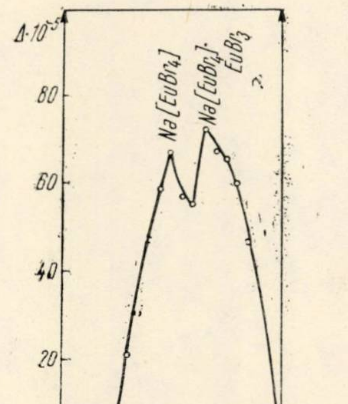


Fig. 5. — Deviation curve Δn in the system $EuBr_3-NaBr$.

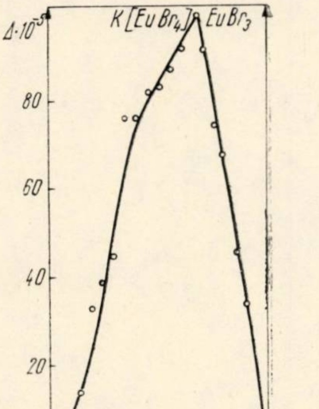


Fig. 6. — Deviation curve Δn in the system $EuBr_3-KBr$.

DISCUSSION

As it results from the experimental data, a compound of the type $Me[EuCl_4]$ (Me = Na, K, Cs) is certainly formed for equimolar mixtures of chlorides. The deviation curves Δn (figs. 2 and 3) show an association between the complexes $Me[EuCl_4]$ (Me = Na, K] and $EuCl_3$ in excess, corresponding to the formula : $Me[EuCl_4].EuCl_3$. This has also been observed [2,3] for the systems $LnCl_3 - KCl$.

For bromides, the deviation curves indicate the formation of the following compounds : $Na[EuBr_4]$ and $Me[EuBr_4].EuBr_3$ (Me = Na, K). In this case, the formation of association compounds is much more obvious than in the case of chlorides.

The molar ratio method applied to the systems : $EuX_3 - KX$ (X = = Cl, Br) in non-equimolar solutions show the formation of the same compounds found in equimolar solutions.

If the maximum of deviations Δn is taken as a criterion for the complex stability, we can conclude that the europium halides have a behaviour similar to that of the samarium halides when reacting with alkali halides in concentrated aqueous solutions.

---

[3] P. Spacu and Eugenia Ivan, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 837 (1965).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1083 – 1095 (1966)

LES TRANSFORMATIONS DE PHASE PENDANT LA SYNTHÈSE DES ZÉOLITHES-TAMIS MOLÉCULAIRES, À PARTIR DE MINÉRAUX SILICATIQUES

ŞERBAN SOLACOLU, RADU DINESCU et AURELIA DINESCU

Institut de Chimie Inorganique de l'Académie, Bucarest

Reçu le 24 janvier 1966

On est parti d'hydrosilicates naturels à structure stratifiée. Ils ont été déshydroxylés et traités avec des électrolytes aux ions Na^+ et Ca^{2+} au point d'ébullition. L'activation des produits obtenus par ces moyens a été réalisée par chauffage au-dessus de 300°. Sur les échantillons de substances retenues des phases intermédiaires de la préparation des zéolithes, ont été effectuées les analyses thermogravimétriques, analyses des structures et de la capacité d'adsorption. On met ainsi en évidence les corrélations entre les modifications structurales et les caractères physiques et chimiques des produits, en différentes étapes d'obtention des zéolithes. Les zéolithes, ainsi obtenus en partant du kaolin d'Aghireş, possèdent les propriétés de tamis moléculaires aux larges applications industrielles.

Les zéolithes constituent une catégorie importante d'adsorbants inorganiques. Leurs isothermes d'adsorption appartiennent au type Langmuir et elles sont classifiées, d'après Brunauer, dans la première catégorie, à adsorption monomoléculaire.

Leur composition est comprise dans la formule générale : $(R^{I}_2, R^{II})O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot zH_2O$. Leur réseau cristallin est spatial et il est constitué par un squelette de tétraèdres de $[SiO_4]^{4-}$ et $[AlO_4]^{5-}$ réunis par des cations et comprenant des canalicules ayant le diamètre de 2 ou plusieurs Å, où, à l'état naturel, il existe des molécules d'eau à faible énergie de liaison. Si l'on fait déshydrater ces zéolithes par chauffage dans le vide, le champ électrovalent des canalicules reste libre et par conséquent ceux-ci peuvent adsorber de l'eau, des gaz et des substances organiques ; en cet état on les appelle des «zéolithes activés ».

Le processus d'adsorption des différentes substances étant sélectif, on les appelle aussi des tamis moléculaires. A cause de ces particularités de structure, les zéolithes présentent des propriétés d'échangeurs d'ions.

A. L'OBJET DE L'ÉTUDE PRÉSENTE

Les réserves de zéolithes naturels étant insuffisantes et leur activité étant assez faible, ils ne sont pas utilisés dans l'industrie ; pour ce motif, la fabrication des zéolithes synthétiques, ayant les propriétés des tamis moléculaires, s'imposait. On considère que les zéolithes possédant des propriétés des plus accusées de tamis moléculaires appartiennent au type $(Na_2, Ca)\,O \cdot Al_2O_3\ n SiO_2 \cdot z H_2O$, desquels le plus simple possède la formule :

$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot \sim 2SiO_2 \cdot zH_2O$ et a des canalicules de l'ordre de 4 Å. À la place de Na^+ peuvent entrer aussi d'autres ions, par substitution ionique, comme par exemple : Ca^{2+}, ce qui modifie les caractéristiques de structure. La forme calcique a des canalicules de l'ordre $\simeq$ 5 Å.

Il existe deux groupes de méthodes pour la synthèse des zéolithes. Dans certains procédés on part de minéraux de silicates d'aluminium, dans lesquels le rapport $Al_2O_3 : SiO_2$ est convenable pour l'obtention du zéolithe désiré. Un autre groupe de procédés utilise, comme matières premières, des solutions et des gels de silicates et d'aluminates alcalins, dont la réaction fait précipiter le zéolithe du type proposé. L'emploi des méthodes, où l'on part de minéraux de silicates naturels, présente certains avantages et surtout l'obtention d'une plus grande résistence mécanique des zéolithes préparés.

Dans l'ouvrage présent on a étudié la préparation, par ce procédé, des zéolithes tamis moléculaires de 4 et 5 Å. Les produits des synthèses, sodiques et calciques, ont été notés par ZNa et ZCa.

B. LE PLAN D'ÉTUDE ET LA MÉTHODE D'INVESTIGATION

On a déduit des travaux de Barrer [1] Zhdanov et Buntar [2], concernant le système $Na_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, certaines conclusions sur les équilibres thermiques des composés zéolithiques.

Ainsi :

1. dans l'intervalle des températures jusqu'à 120°, les relations d'équilibre se modifient de façon essentielle, en fonction de la température. Pour ce motif, il est nécessaire d'élaborer des diagrammes d'équilibre à des intervalles de température très rapprochés, pour connaître les conditions qui permettent d'obtenir des zéolithes dans la pratique ;

2. pour un rapport molaire SiO_2/Al_2O_3 au-dessous d'approximativement 2/1 et à des concentrations moléculaires en NaOH jusqu' à 2 mols Na_2O dans la solution initiale, il se forme du ZNa, 4 Å ;

3. pour des rapports molaires SiO_2/Al_2O_3 supérieurs à 2, il se forme des types de composés, dépendant en grande mesure de la température de synthèse et des concentrations initiales des composants.

---

[1] R. M. Barrer, J. N. Baynham, F. W. Bultitude et W. M. Meier, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 195.

[2] S. P. Zhdanov et N. N. Buntar, « Isledovanie uslovia gidrotermalov sinteza i svoistva natrievjh teolitov », Sinteticheskie teolity, Izdat. Akademii Nauk S.S.S.R., Moscou, **1962**, p. 105.

En principe, les relations d'équilibre permettent de conclure que, pour obtenir des zéolithes, on pourrait partir de l'argile brute et d'une solution alcaline :

$$Al_2O_3\,.2SiO_2\,.\,2\,H_2O + 2\,NaOH + n\,H_2O = \frac{Na_2O\,.\,Al_2O_3\,.2\,SiO_2\,.\,zH_2O}{ZNa} + (n - z + 3)\,H_2O.$$

La réaction ne peut être réalisée pratiquement à cause de l'énergie réduite de réaction des argiles brutes. Les hydrosilicates — respectivement les argiles — peuvent cependant être transformés dans une forme réactive, par calcination à des températures convenables c'est-à-dire aux températures auxquelles on obtient la forme *méta* du minéral argileux. Ainsi, dans le cas des argiles, par déshydroxylation on obtient le *méta*-kaolinite : $Al_2O_3.2\,SiO_2.\ 2\,H_2O = Al_2O_3,\ 2\,SiO_2 + 2\,H_2O$. Le *méta*-kaolinite réagit avec le NaOH conformément à la relation :

$$\underset{\text{méta-kaolinite}}{Al_2O_3, 2\,SiO_2} + 2\,Na\,OH + n\,H_2O = \frac{Na_2O\,.\,Al_2O_3\,.\,2\,SiO_2\,.\,zH_2O}{Z\,Na} + (n - z + 1)\,H_2O$$

La capacité de réaction des formes *méta* des minéraux étant déterminée par leur structure, on doit s'attendre à ce que la réactivité des méta structures diffère pour les divers minéraux, lesquels deviennent des zéolithes dans des mesures variées.

L'étude présente a eu comme objet d'étudier l'évolution structurale de quelques matières premières, hydrosilicates naturels, le kaolin d'Aghireş, l'illite de Harghita, la stéatite de Cerişor, dans les étapes des traitements physiques et chimiques d'obtention des hydroalumino-silicates alcalins et alcalino-terreux.

Pour les considérations exposées plus haut on a adopté le procédé de synthèse des composés zéolithiques par lequel les hydrosilicates naturels sont déshydroxylés par chauffage et ensuite soumis aux traitements hydrothermiques avec des solutions alcalines. Les principaux paramètres physiques et chimiques des synthèses sont les suivants :

— la calcination pendant 4 heures des matériaux argileux s'effectue à une température comprise dans le domaine de transition vers les formes *méta* de la structure : 700° dans le cas des minéraux argileux et dans le cas de la stéatite, 1000°. Pour le kaolin d'Aghireş on a effectué des calcinations d'orientation à 600 et 800° ;

— le traitement hydrothermal des formes *méta* des minéraux argileux est effectué à 100°, dans un milieu alcalin de NaOH 11% (1,3 mol/l de solution) et dans le cas de la *méta*-stéatite avec une solution d'aluminate de sodium 628 g/l, contenant 440 gNa_2O/l, pendant 10 heures pour former le zéolithe sodique correspondant à la métastructure utilisée ;

— le traitement des formes zéolithiques sodiques est effectué à 100—105° pendant 5 heures avec une solution de $CaCl_2$ 5 m, pour obtenir la forme calcique correspondant au zéolithe sodique.

Les produits de réaction, resultés par les traitements avec des solutions de NaOH et $CaCl_2$, portent le nom de l'argile dont ils proviennent, suivi par le symbole ZNa, respectivement ZCa.

La déshydratation partielle destinée à activer les zéolithes a lieu à 350° pendant 5 heures. Dans quelques cas, mentionnés plus tard, on a effectuée aussi des variantes de ces traitements.

Pour les échantillons, on a effectué les déterminations suivantes : l'analyse chimique, l'analyse par rayons *X*, l'analyse spectrale dans l'infrarouge, l'analyse thermogravimétrique, l'analyse thermodifférentielle et la capacité de persorption sélective dynamique. Pour établir cette dernière caractéristique, on a utilisé la méthode de séparation en phase liquide, sur un mélange de 5% alcool éthylique et 95% benzène (en volumes). Le mélange a traversé une microcolonne d'adsorption, remplie avec l'échantillon de zéolithes. La variation de composition du liquide a été étudiée par réfractométrie.

C. LES RÉSULTATS OBTENUS

La structure cristallino-chimique des matières premières. Le kaolin d'Aghireş est une roche contenant comme minéral prépondérant la kaolinite ($Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2 \cdot 2\ H_2O$). L'illite de Harghita contient comme principal composant des minéraux illitiques, lesquels sont aussi des hydro-alumino-silicates, ayant le type structural du mica ($K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6\ SiO_2 \cdot 2\ H_2O$). Dans les deux matériaux, le rapport molaire théorique SiO_2/Al_2O_3 est égal à 2. Il existe cependant entre eux des différences de structure essentielles, à savoir :

La kaolinite a la structure formée de feuilles élémentaires associées par les forces moléculaires de la couche d'hydroxyle.

L'illite est caractérisée par un contenu plus réduit en groupes d'hydroxyle situés à l'intérieur des feuilles élémentaires. Ces dernières sont solidarisées à leur tour par de fortes liaisons d'électrovalence des ions K^+. On doit donc s'attendre à une réactivité plus réduite de la *méta*-illite en comparaison avec la *méta*-kaolinite.

Tableau 1

La composition des minéraux

%	Kaolin d'Aghireş	Illite de Harghita	Stéatite de Cerişor
SiO_2	53,74	50,48	57,92
Al_2O_3	30,64	33,87	1,42
Fe_2O_3	1,25	0,87	0,21
CaO	0,54	0,80	2,75
MgO	0,32	0,63	28,94
Alcalis exprimés en Na_2O	1,69	2,43	0,77
Pertes au feu	11,98	11,10	7,95

Les dates de la composition chimique montrent que, à part la kaolinite dans le kaolin d'Aghireş et l'illite dans l'illite de Harghita y apparaissent aussi des minéraux accessoires : du quartz, des feldspaths, etc.

En principe, on peut aussi considérer la stéatite ($3\ MgO \cdot 4\ SiO_2 \cdot H_2O$) comme un minéral duquel on obtient les hydro-alumino-silicates alcalins en assurent l'apport d'ions Al^{3+} et Na^{+} par l'addition d'aluminate de sodium. Cependant, puisqu'il existe dans le réseau des ions Mg^{2+}, consolidant fortement les feuilles élémentaires de structure, il faut s'attendre à ce que l'activité de la forme *méta* de la stéatite, obtenue par calcination, soit réduite et que la présence des ions alcalino-terreux dans la solution intervienne dans le processus de synthèse des zéolithes. La composition chimique de la stéatite de Cerişor est indiquée dans le

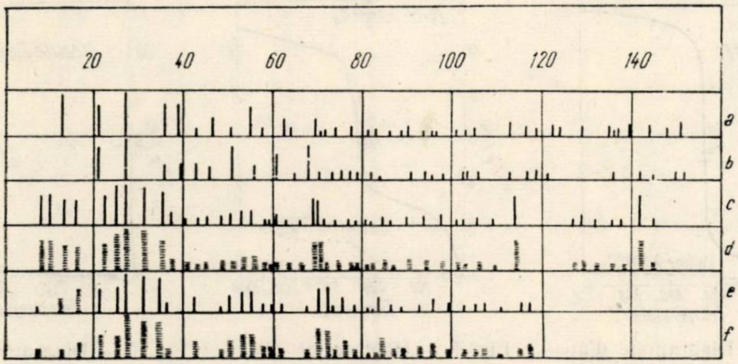


Fig. 1. — Diagramme Debye :

a, du kaolin d'Aghireş ; *b*, de la *méta*-kaolinite d'Aghireş ; *c*, du kaolin d'Aghireş ZNa non activé ; *d*, du kaolin d'Aghireş ZNa activé ; *e*, du kaolin d'Aghireş ZCa non activé ; *f*, du kaolin d'Aghireş ZCa activé.

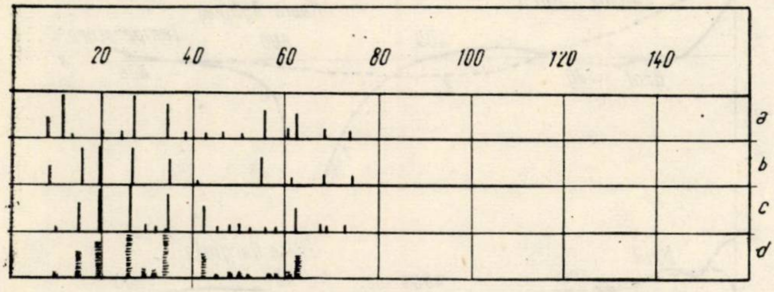


Fig. 2. — Diagramme Debye :

a, de l'illite de Harghita ; *b*, de la *méta*-illite de Harghita ; *c*, de l'illite de Harghita ZNa non activée ; *d*, de l'illite de Harghita ZNa activée.

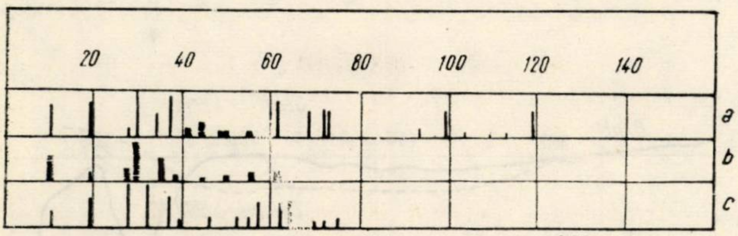


Fig. 3. — Diagramme Debye :

a, de la stéatite de Cerişor ; *b*, de la *méta*-stéatite de Cerişor ; *c*, de la stéatite de Cerişor ZNa non activée.

tableau 1. On remarque la valeur élevée des pertes à la calcination, attribuées à la présence du carbonate de magnésium.

Les diagrammes Debye des minéraux utilisés (fig. 1 *a*, 2*a*, 3*a*) confirment la présence de la kaolinite dans le kaolin d'Aghireş, de l'illite dans l'illite de Harghita et de la stéatite dans la stéatite de Cerişor.

Les diagrammes thermogravimétriques (fig. 4, 5, 6) des roches étudiées montrent leur comportement caractéristique au chauffage : le kaolin

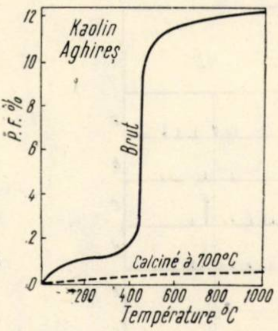


Fig. 4. — Diagramme d'analyse thermique de kaolin d'Aghireş.

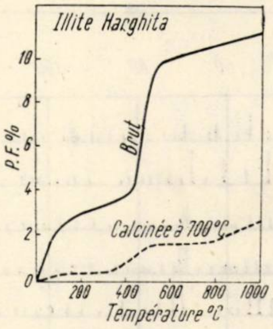


Fig. 5. — Diagramme d'analyse thermique de l'illite de Harghita.

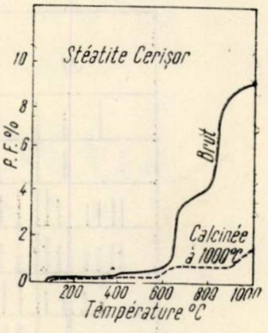


Fig. 6. — Diagramme d'analyse thermique de la stéatite de Cerişor.

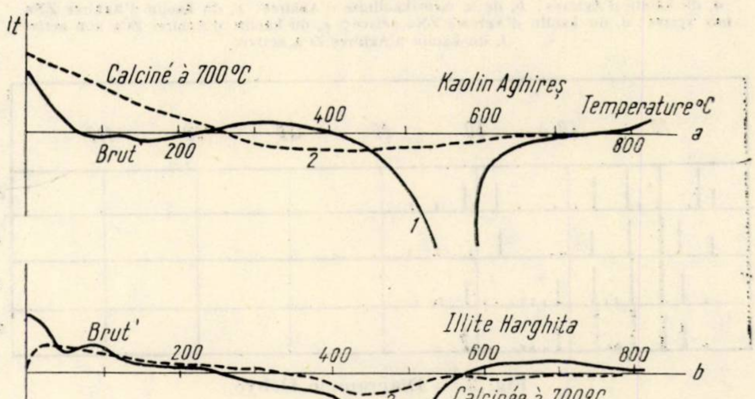


Fig. 7. — Diagrammes thermodifférentielles :
a, kaolin d'Aghireş ; *b*, illite de Harghita ; *c*, stéatite de Cerişor.

d'Arghireş est déshydroxylé dans l'intervalle 350–500°, l'illite de Harghita perd l'eau de cristallisation entre 350–550° ; la stéatite de Cerişor présente deux intervalles de pertes à la calcination : entre 620°–700° et entre 750–900°.

Les diagrammes des analyses thermodifférentielles (fig. 7*a*, *b*, *c*) de ces minéraux à l'état naturel montrent les effets thermiques correspondants à la kaolinite, à l'illite et à la stéatite.

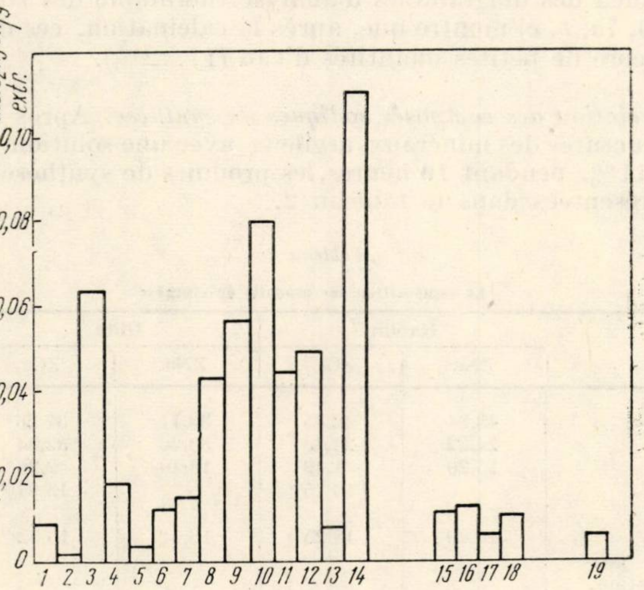


Fig. 8. — La capacité d'adsorption pour :

1, Kaolin d'Aghireş brut ; *2*, calciné à 700° ; *3*, ZNa du kaolin d'Aghireş calciné à 600°, activé ; *4*, calciné à 800°, activé ; *5*, calciné à 700°, non activé ; *6*, calciné à 700°, activé à 50° ; *7*, calciné à 700°, activé à 100° ; *8*, calciné à 700°, activé à 150° ; *9*, calciné à 700°, activé à 250° ; *10*, calciné à 700° activé à 350° ; *11*, calciné à 700°, activé à 500° ; *12*, calciné à 700°, activé à 350°, pendant 27 heures ; *13*, ZCa du kaolin d'Aghireş, calciné à 700° non activé ; *14*, calciné à 700°, activé à 350° ; *15*, ZNa de l'illite de Harghita calcinée à 700°, non activée ; *16*, à 700°, activée à 350° ; *17*, ZCa de l'illte de Harghita calcinée à 700°, non activée ; *18*, à 700°, activée à 350° ; *19*, ZNa de la stéatite de Cerişor, calcinée à 1000°, activée à 350°.

La vérification de la capacité d'adsorption des matériaux a été effectuée sur le kaolin, qui s'est avéré complètement inactif (adsorption 0,01 ml C_2H_6O/g, figure 8) ; ce comportement est similaire pour les autres matières premières.

La formation des méta-structures par calcination. Les analyses thermiques des minéraux qui ont servi de point de départ montrent que les températures minima de déshydroxylation des argiles sont de 650° et que la stéatite doit être déshydroxylée à plus de 900°. En effet, la calcination à 750°, donc à une température supérieure au premier intervalle de pertes à la calcination, ne modifie point la structure, fait confirmé par l'aspect des diagrammes Debye. Les diagrammes Debye-Scherrer des *méta*-structures (fig. 1*b*, 2*b*, 3*b*) montrent des différences essentielles entre les divers matériaux. Le *méta*-kaolin d'Aghireş diffère beaucoup, du point de vue structural, de la roche brute, présentant une labilisation importante de la structure. La *méta*-illite de Harghita se différencie très peu du matériel non calciné, ce qui fait ressortir la haute stabilité de la structure du mica. La *méta*-stéatite de Cerişor présente une différence marquée par rapport à la stéatite brute, ce qui indique des transformations profondes de structure.

L'examen des diagrammes d'analyse thermique des *méta*-structures (fig. 4, 5, 6, 7*a*, *b*, *c*) montre que, après la calcination, ces dernières contiennent encore de petites quantités d'eau (1...2 %).

La formation des composés sodiques de synthèse. Après le traitement des *méta*-structures des minéraux argileux avec une solution d'hydroxyde de sodium 11 %, pendant 10 heures, les produits de synthèse ont les compositions présentées dans le tableau 2.

Tableau 2

La composition des produits de synthèse

%	Kaolin		Illite		Stéatite ZNa
	ZNa	ZCa	ZNa	ZCa	
SiO_2	43,84	42,85	38,11	37,26	56,86
Al_2O_3	24,22	24,43	33,06	32,84	3,68
$Na_2O(+K_2O)$	15,20	1,49	16,40	2,26	2,08
CaO		13,15		13,94	2,86
MgO					27,50
Pertes au feu	16,60	18,25	13,11	13,32	6,38
Pertes au feu pendant l'activation, 5h, 350°C	5,1	7,8	4,9	7,2	4,85

La composition du produit kaolin ZNa, en tenant compte aussi du contenu en quarz, correspond à la composition du zéolithe, 4 Å : le rapport molaire SiO_2/Al_2O_3 est égal à 2 ; dans le cas du produit qui provient de l'illite le rapport molaire SiO_2/Al_2O_3 est égal à 1,96.

On remarque les pertes élevées à la calcination : 16,6 % pour le kaolin ZNa et celles plus réduites de 13,5 % pour l'illite ZNa, ce qui indique une zéolithisation moins avancée de la *méta*-illite. Le produit stéatite ZNa est très peu hydraté, ainsi qu'il résulte de ses pertes à la calcination : 6,38 % seulement.

Les diagrammes Debye des composés zéolithiques sont présentés dans les figures 1*c*, 2*c*. Leur analyse montre que les produits obtenus par le traitement alcalin du *méta*-kaolin et de la *méta*-illite possèdent des diagrammes de diffraction différents fait qui peut être attribué à la présence perturbatrice des ions K^+ du réseau de la *méta*-illite. L'illite ZNa est moins cristallisée que la kaolinite ZNa.

Le diagramme Roentgen de la stéatite ZNa (fig. 3*c*) indique seulement une très faible modification structurale, démontrant une grande passivité à l'hydratation.

Les courbes thermogravimétriques de ces produits (fig. 9) dénotent la perte graduelle de l'eau zéolithique dans l'intervalle jusqu'à 200–250°, mais, tandis que, pour le kaolin ZNa, les pertes à cette température sont de 15 %, pour l'illite ZNa elles sont seulement de 9 %, ce qui démontre la zéolithisation incomplète de la *méta*-illite.

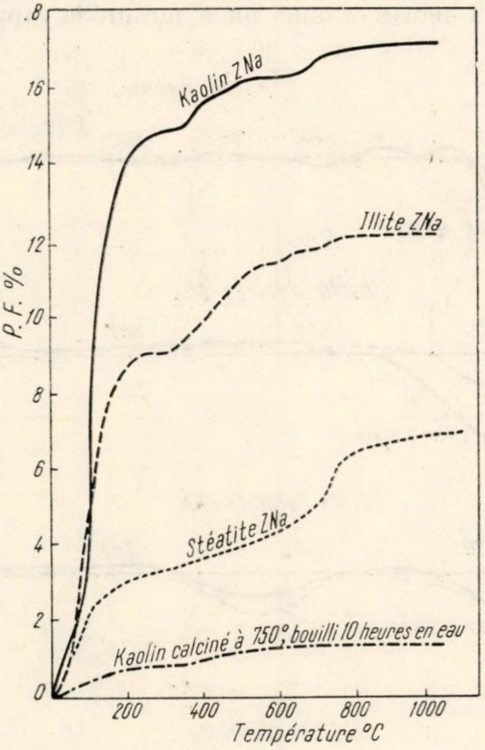


Fig. 9. — Diagrammes d'analyse thermique : kaolin d'Aghireş ZNa, illite de Harghita ZNa, stéatite de Cerişor ZNa, non activés.

La présence de l'eau retenue de manière zéolithique ne peut être attribuée à l'adsorption de l'eau dans un gel alumino-silicatique formé, en soumettant les minéraux à un traitement par l'ébullition, puisque la *méta*-kaolinite d'Arghireş, traitée par l'eau à l'ébullition, pendant 10 heures, n'a pas donné de produit hydraté (fig. 9). Dans les analyses thermiques (fig. 10) apparaît l'effet endothermique de déshydratation de l'eau additionnée de manière zéolithique jusqu'à environ 220°. On doit remarquer le fait que l'intensité de l'absorption de la chaleur est beaucoup plus prononcée pour le kaolin ZNa que pour l'illite ZNa, d'où il résulte que le premier produit retient une plus grande quantité d'eau que le second. Dans le cas de la stéatite ZNa (fig. 9) on remarque l'existence de 5 % d'eau seulement, et cette dernière s'élimine jusqu'à 350°.

L'activation des composés zéolithiques de sodium. L'activation des zéolithes a pour but d'éliminer l'eau additionnée de manière zéolithique la plus faiblement liée. On sait que le maximum de la capacité d'adsorption ne correspond pas à l'élimination de la quantité totale d'eau zéolithique.

On a effectué la détermination de la température optime d'activation du zéolithe kaolin ZNa en utilisant des échantillons calcinés à 50—500°, pendant 4 heures et dont on a mesuré la capacité d'adsorption (fig. 8). On remarque le fait que la température optimum d'activation est d'environ 350°, où l'adsorption représente 0,11 mlC_2H_5OH/g. En prolongeant la durée d'activation jusqu'à 27 heures on n'a pas obtenu une augmentation de l'activité.

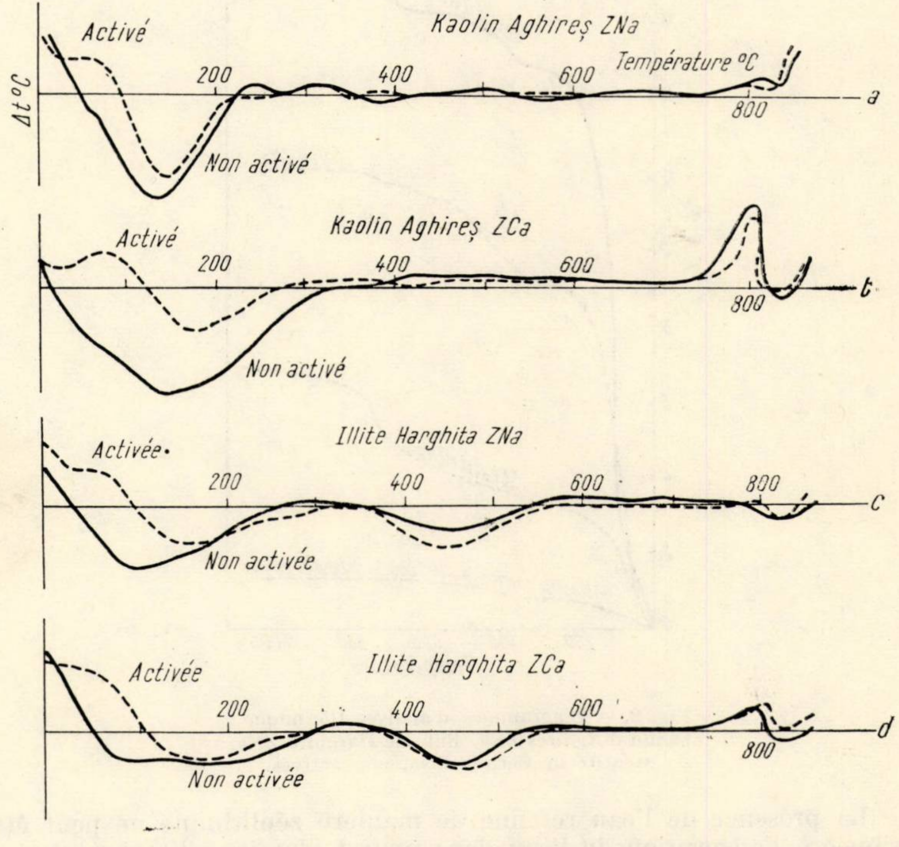


Fig. 10. — Diagrammes d'analyse thermique : kaolin d'Aghireş ZNa, illite de Harghita ZNa, stéatite de Cerişor ZNa, activés.

Les diagrammes Debye des produits obtenus par l'activation à 350°, pendant 4 heures, des composés bruts (fig. 1*d*, 2*d*) ne montrent pas de différence structurale comme résultat de la déshydratation, ce qui correspond au fait que, par déshydratation, le squelette alumino-silicatique garde sa structure.

Les produits obtenus par l'activation à 350°, pendant 4 heures, de composés bruts présentent des pertes d'eau variables (le tableau 2), à savoir, pour le kaolin ZNa ces pertes de 5,1%, pour l'illite ZNa de 4,9% et pour la stéatite ZNa de 1,9%.

Les courbes des analyses thermogravimétriques (fig. 11) confirment le fait qu'au cours du processus d'activation seulement une partie de l'eau zéolithique est perdue, à savoir seulement celle qui est le plus faiblement retenue et laquelle représente, dans les conditions d'activation :

33% de l'eau zéolithique totale pour le kaolin ZNa ;

50% de l'eau zéolithique totale pour l'illite ZNa ;

77% de l'eau zéolithique totale pour la stéatite ZNa.

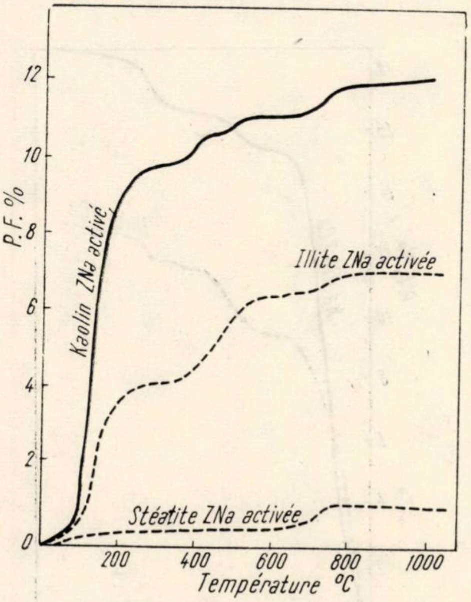


Fig. 11. — Diagrammes thermodifférentielles : kaolin d'Aghireş ZNa, illite de Harghita ZNa, stéatite de Cerişor ZNa, activés.

Les diagrammes d'absorption dans l'infrarouge (fig. 12) du kaolin ZNa, séché à l'air et de celui activé pendant 4 heures à 350° présentent pour le dernier échantillon, la diminution de l'adsorption dans le domaine 3500 cm^{-1}, correspondant à l'élimination partielle de l'eau.

La température de calcination a une influence sensible sur les propriétés adsorptives des zéolithes synthétisés. Ainsi, dans le cas de la kaolinite d'Aghireş, les zéolithes obtenus des échantillons calcinés à 600° et 800° ont présenté des adsorptions inférieures à celle correspondant à l'échantillon calciné à 700° (0,13 par rapport à 0,065 et respectivement 0,02 ml C_2H_5OH/g de matériel) figure 11.

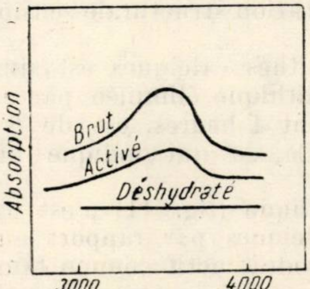


Fig. 12. — Le diagramme d'absorption dans l'infrarouge pour le kaolin d'Aghireş ZNa.

Ce fait peut être attribué à une labilisation insuffisante de la structure de la kaolinite à 600° et respectivement à un commencement de réaction entre SiO_2 et Al_2O_3 à la température de 800°.

L'activité d'adsorption sélective (fig. 8) des composés zéolithiques est cependant très variée. Le kaolin ZNa a une adsorption de 0,08 ml C_2H_5OH/g ; l'illite ZNa a une adsorption de 0,02 ml C_2H_5OH/g ; la stéatite ZNa a une adsorption de 0,01 mlC_2H_5OH/g.

Les dates montrent donc que seulement le kaolin a conduit à l'obtention d'un zéolithe ayant des propriétés adéquates comme tamis moléculaire, tandis que les autres minéraux ont conduit à des composés inactifs de ce point de vue.

La formation et l'activation des zéolithes de calcium. Les zéolithes calciques obtenus des composés sodiques respectifs du kaolin et de l'illite par échange ionique avec Ca^{2+} possèdent les compositions présentées dans le tableau 2. On remarque le fait qu'approximativement 80% du sodium a été remplacé par le calcium, ce qui conduit à la formation d'une structure moins saturée que celle des zéolithes sodiques. L'eau additionnée de manière zéolithique est cependant dans une plus grande quantité (1–2% en plus) (fig. 13). Les diagrammes Debye de ces composés inactivés et activés (fig. 1*e*, 1*f*, 2*e*) ne permettent pas de conclure à une modification structurale sensible par rapport aux composés sodiques.

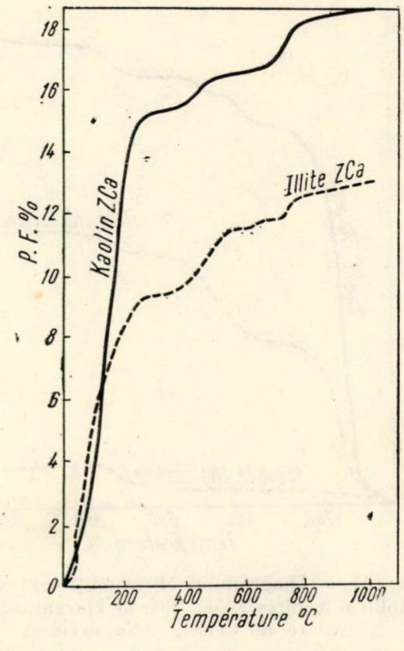


Fig. 13. — Les diagrammes d'analyse thermique pour le kaolin d'Aghireş ZCa et l'illite de Harghita ZCa, non activés.

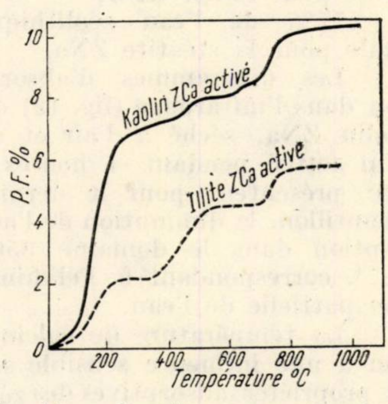


Fig. 14. — Les diagrammes d'analyse thermique pour le kaolin d'Aghireş ZCa et pour l'illite de Harghita ZCa, activés.

Le comportement à l'activation des zéolithes calciques est similaire à celui des composés sodiques. L'eau zéolithique éliminée par activation (fig. 9*b*, 9*d*, 13 et 14) à 350°, pendant 4 heures, est de 8% pour le kaolin ZCa et de 5% pour l'illite ZCa, ce qui indique une structure similaire à celle des composés ZNa.

La capacité d'absorption de l'alcool éthylique (fig. 11) n'est pas modifiée essentiellement chez les zéolithes calciques par rapport aux zéolithes sodiques, ce qui fait que le seul produit actif comme tamis moléculaire est le zéolithe kaolin ZCa, lequel a en même temps une capacité d'adsorption accrue : plus de 0,10 mlC_2H_5OH/g.

CONCLUSIONS

1. L'étude a mis en évidence le type des structures cristallo-chimiques des minéraux qui peuvent constituer des matières premières pour l'obtention des zéolithes tamis moléculaires.

2. On a étudié les phases du processus physico-chimique de déshydroxylation des minéraux silicatiques (kaolin, illite, stéatite) de cristallisation des composés zéolithiques, d'activation de ces composés et d'obtention, par échange ionique avec Ca^{2+}, de zéolithes d'un type correspondant.

3. On a montré l'aptitude d'adsorption sélective et par conséquent les propriétés de tamis moléculaires de quelques-uns des composés synthétisés, mettant en évidence le fait que, parmi les matières premières silicatiques étudiées, seulement le kaolin d'Aghireş a permis l'obtention de zéolithes sodiques et calciques actifs, ayant des propriétés de tamis moléculaires.

Revue Roumaine de Chimie, 11, 1097 – 1116 (1966)

VALENCE-ISOMERISM OF CYCLOPOLYENES

A. T. BALABAN

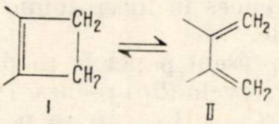
Institute of Atomic Physics
Academy of the Socialist Republic of Romania, Bucharest

Received May 30, 1966

The numbers and formulas of all possible valence-isomers of cyclopolyenes $C_{2p}H_{2p}$ (p = 2, 3, 4 and 5) are given, and examples of known compounds are reviewed. The extension to $C_{2p-1}H_{2p}$ and to heterocyclic systems is sketched.

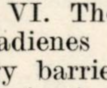
I. INTRODUCTION

Valence-isomerism is a particular case of isomerism. Unlike ionotropic (e.g. prototropic) rearrangements, valence-isomerization is a concerted process involving only σ and π-bonds of di-, tri- or quadrivalent atoms, but leaving single-bonded atoms or groups bonded to the same atoms as before. Thus one of the simplest valence-isomerizations is the ring opening of cyclobutenes I to butadienes II [1] (cf. [2] for a similar process in the case of 2,3-benzoderivatives).

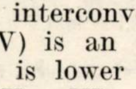


I II

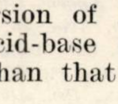
Processes which may be pictured either as valence-isomerizations or as other kinds of isomerizations are not to be classified as valence-isomerizations; thus III, IV and V are valence-isomers of one another, but not of VI. The interconversion of 1,4-cyclohexadiene (VI) and 1,3-cyclohexadienes (V) is an acid-base catalyzed allylic prototropy, whose energy barrier is lower than that of a concerted hypothetical valence-isomerization V → VI.



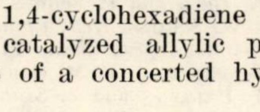
III



IV



V



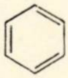
VI

---

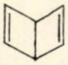
[1] K. M. Shumate, P. N. Neuman and G. J. Fonken, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3996 (1965); H. H. Freedman, G. A. Doorakian and V. R. Sandel, *ibid.*, **87**, 3019 (1965); R. Srinivasan, *ibid.*, **84**, 4141 (1962); **85**, 4045 (1965); W. G. Dauben *et al.*, *ibid.*, **88**, 2742, 2745 (1966); M. A. Battiste and M. E. Burns, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 523.

[2] F. R. Jensen and W. E. Coleman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 6149 (1958).

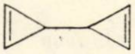
Valence-isomers differ from one another by their σ- and π -electron framework, hence by the distances between atoms and by the bond angles.[3-5] The reorganization of σ and π electrons is not accompanied by migrations of atoms or groups. Thus benzene VII has five valence-isomers VIII — XII[6]; fulvene XIII is however an isomer, not a valence-isomer, of benzene, since it does not possess six CH groups like VII — XII.


Benzene

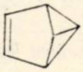
VII


"Dewar"-benzene

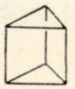
VIII


Bicyclopropenyl

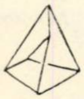
IX


"Benzvalene"

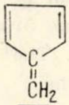
X


"Benzprismane"

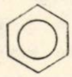
XI


"Benz-Möbiusstripane"

XII



XIII


XIV

When the energy barrier for interconversion between valence-isomers is sufficiently low, these are termed valence-tautomers.[7-9] As it is now generally accepted,[7, 8] the word tautomerism refers to rapid isomerizations and conveys no structural meaning. Prototropy (i.e. isomerism brought about by the different location of one proton) is the most frequent cause of tautomerism, although prototropic isomers are not always tautomers (e.g. allene and propyne, or V and VI).

Valence-tautomerism approaches mesomerism when the rate of interconversion becomes so high that atoms tend to adopt average positions, and that differences in interatomic distances and bond angles tend to become negligible.

The purpose of the present paper is to discuss all possible valence-isomers of cyclopolyenes : cyclo-(2p)-p-enes ([2p]annulenes, $C_{2p}H_{2p}$) and cyclo-(2p−1)-(p−1)-enes, $C_{2p-1}H_{2p}$, up to p = 5. Recent interest in this problem has been aroused by the newly-discovered valence-isomers of benzene[10, 11] and molecules with fluctuating structure.[5, 11-13] However,

---

[3] C. A. Grob and P. Schiess, *Angew. Chem.*, **70**, 502 (1958) note 3; C. A. Grob, H. Link and P. W. Schiess, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 483 (1963).

[4] E. Vogel, *Angew. Chem.*, **74**, 829 (1962).

[5] G. Schröder, J. F. M. Oth and R. Merényi, *Angew. Chem.*, **77**, 774 (1965).

[6] A. T. Balaban and Z. Simon, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 1059 (1965).

[7] J. W. Baker, "Tautomerism", Routledge, London, 1934.

[8] G. W. Wheland, "Advanced Organic Chemistry", 3rd Ed., Wiley, New York, 1960, pp. 663, 728.

[9] R. Huisgen, F. Mietzsch, G. Boche and H. Seidl, "Organic Reaction Mechanisms", Chem. Soc. Spec. Publ., No 19, London, 1965, p. 3; R. Huisgen and F. Mietzsch, *Angew. Chem.*, **76**, 36 (1964).

[10] E. E. van Tamelen, *Angew. Chem.*, **77**, 759 (1965); *Chemistry*, **38**, 6 (1965).

[11] H. G. Viehe, *Angew. Chem.*, **77**, 768 (1965); *Mededel. Vlaam. Chem. Ver.*, **26**, 193 (1964).

[12] W. v. E. Doering and W. R. Roth, *Angew. Chem.*, **75**, 27 (1963); *Tetrahedron*, **19**, 715 (1963).

[13] G. Schröder, *Angew. Chem.*, **75**, 722, 1123 (1963); **76**, 607 (1964); **77**, 682 (1965); *Chem. Ber.*, **97**, 3140 (1964).

all discussions [10, 11, 14] of the valence-isomers of benzene take into account only VII, VIII, X and XI, ignoring IX and XII. Likewise, in discussing the valence-isomers of cyclooctatetraene, [15] only four structures were considered out of the 20 theoretically possible, leaving out of the discussion even structures like 8—0—2, 8—0—4, 8—1—1, 8—2—3 and 8—2—4* which can be formed from two cyclobutadiene molecules. We feel therefore that this problem is worthy of attention.

II. VALENCE-ISOMERS OF [2p]ANNULENES

Topologically, the problem consists in finding out the possible ways of connecting 2p CH groups by single bonds, or by single and double bonds, so that each CH group has a "connectivity" of 3 (three single bonds or a single and a double bond).

The analogous problem in the theory of graphs has not been solved, to our knowledge,** namely: how many different regular multigraphs of order 2p and local degree 3 are possible? Or, in other words, how many topologically different ways of connecting 2p equivalent points are there, so that each point is triply connected (i.e. it joins three single bonds or one single and one double bond)?

Valence-isomers may be classified according to several criteria. One concerns their "connectivity", i.e. the minimum number of bonds to be broken for separating the molecule into loose fragments. In the case of benzene, IX is singly-connected, VII, VIII and X are doubly-connected while XI and XII are triply-connected.

Alternatively, valence-isomers of $C_{2p}H_{2p}$ may be classified into p classes according to the number of double bonds they possess. Following the proposal of van Tamelen, [10] these classes can be indicated by $\varkappa^0$ (with p double bonds and p single bonds), $\varkappa^1$ (with $p - 1$ double bonds and $p + 2$ single bonds), $\varkappa^2$ (with $p - 2$ double bonds and $p + 4$ single bonds), ..., $\varkappa^{p-1}$ (with one double bond and $3p - 2$ single bonds) and $\varkappa^p$ (with 3p single bonds and no double bond). These notations are included in Table 1.

A simpler problem in the theory of graphs, included in the general one above, is to find out only valence-isomers of class $\varkappa^p$, namely: to find out all topologically different ways of connecting 2p equivalent points so that each point is connected to three other points. Neither is this problem solved; it involves graphs, not multigraphs like the preceding problem.

---

* These three-digit notations refer to table 4 and are explained in paragraph II D.

** Thanks are expressed to Drs. S. Rudeanu and S. Teleman (Bucharest), Dr. R. C. Read (Jamaica), Dr. K. R. Parthasarathy (India) and to Professors O. Ore and F. Harary (U.S.A.) for discussions. Cf. O. ORE, "Theory of Graphs", Amer. Math. Soc. Colloquium Publ. No. 38, Providence, 1962; C. BERGE, "Théorie des graphes et ses applications", 2e éd., Dunod, Paris, 1963; J. LEDERBERG, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **53**, 134 (1965); R. C. READ, *J. London Math. Soc.*, **34**, 417 (1959); **35**, 344 (1960). According to a private communication from prof. F. Harary, Dr. R. W. Robertson (Princeton) has found an unpublished formula for the enumeration of cubic graphs.

[14] G. SEEBACH, *Angew. Chem.*, **77**, 119 (1965); contains many pertinent references.

[15] R. CRIEGEE, *Angew. Chem.*, **74**, 703 (1962); *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 771 (1962), *Bull. Soc. chim. France*, **1965**, 1.

Table 1

Numbers of valence-isomers of [2p]annulenes

2p	Class	No. of double bonds	No. of single bonds	CH groups Sigma	CH groups Pi	No. of valence- -isomers	Total no. of val.- isom.	Notation of valence-isomers
4	$\varkappa^0$	2	2	0	4	1	2	4—2—1
	$\varkappa^1$	1	4	2	2	0		—
	$\varkappa^2$	0	6	4	0	1		4—0—1
6	$\varkappa^0$	3	3	0	6	1	6	3—3—1
	$\varkappa^1$	2	5	2	4	2		6—2—1, 6—2—2
	$\varkappa^2$	1	7	4	2	1		6—1—1
	$\varkappa^3$	0	9	6	0	2		6—0—1, 6—0—2
8	$\varkappa^0$	4	4	0	8	1	20	8—4—1
	$\varkappa^1$	3	6	2	6	4		8—3—1 to 8—3—4
	$\varkappa^2$	2	8	4	4	5		8—2—1 to 8—2—5
	$\varkappa^3$	1	10	6	2	5		8—1—1 to 8—1—5
	$\varkappa^4$	0	12	8	0	5		8—0—1 to 8—0—5
10	$\varkappa^0$	5	5	0	10	1	93	10—5—1
	$\varkappa^1$	4	7	2	8	7		10—4—1 to 10—4—7
	$\varkappa^2$	3	9	4	6	16		10—3—1 to 10—3—16
	$\varkappa^3$	2	11	6	4	25		10—2—1 to 10—2—25
	$\varkappa^4$	1	13	8	2	24		10—1—1 to 10—1—24
	$\varkappa^5$	0	15	10	0	20		10—0—1 to 10—0—20
……	……	……	……	……	……	……	……	……
2p	$\varkappa^0$	p	p	0	2p	1		
	$\varkappa^1$	p—1	p+2	2	2p—2	1/6(2p²—p—M)[a)]		
	.	.	.	.	.	.		
	.	.	.	.	.	.		
	.	.	.	.	.	.		
	$\varkappa^k$	p—k	p+2k	2k	2p—2k	.		
	.	.	.	.	.	.		
	.	.	.	.	.	.		
	.	.	.	.	.	.		
	$\varkappa^{p-2}$	2	3p—4	2p—4	4			
	$\varkappa^{p-1}$	1	3p—2	2p—2	2			
	$\varkappa^p$	0	3p	2p	0			

a) M is 6, 1, 6, 3, 4 or 3 for p = 6q, 6q + 1, 6q + 2, 6q + 3, 6q + 4 and 6q + 5, respectively (cf. Table 2).

IIA. *Class* $\varkappa^0$. Evidently, there is always one valence-isomer in class $\varkappa^0$ For even p values it is a cyclopolyene with localized alternating single and double bonds unable to sustain an induced ring-current (cyclobutadiene,[15-17] cyclooctatetraene,[18, 19] and the higher anti-Hückel annulenes[20]). Kekulé-like formulae are adequate for the representations of such compounds. For odd p values, the number of π-electrons

---

[16] C. D. Nenitzescu, M. Avram, E. Marica, M. Maxim and D. Dinu, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 481 (1959); C. D. Nenitzescu, *Angew. Chem.*, **73**, 300 (1961).

[17] W. Baker and J. F. W. McOmie, in "Non-Benzenoid Aromatic Compounds" (D. Ginsburg, editor), Interscience, New York, 1959; W. Baker, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 259.

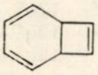
[18] G. Schröder, "Cyclooctatetraen", Verlag Chemie, Weinheim, 1965.

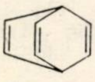
[19] R. A. Raphael, in "Non-Benzenoid Aromatic Compounds" (D. Ginsburg, editor), Interscience, New York, 1959.

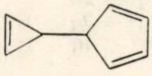
[20] F. Sondheimer, *Pure Appl. Chem.*, **7**, 363 (1963) and further references therein.

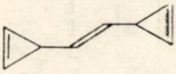
is in agreement with the Hückel rule; the ring is planar if there is no steric hindrance of the inner hydrogen atoms, the electrons combine into delocalized molecular orbitals and the NMR spectrum shows low-field signals for outer and high-field signals for inner protons (benzene, bridged cyclodecapentaenes, [21, 22] and higher Hückel-annulenes [20]). One Kekulé formula for these valence-isomers is no longer a faithful representation of the molecule, and must be interpreted, e.g. VII as implying XIV. In the higher Hückel annulenes, e.g. in [18]annulene, the bond lengths are unequal but they do not alternate. [20] Molecular-orbital and valence-bond calculations [23–25] predict that for 2p values higher ca. 30, bond lengths will alternate even in Hückel annulenes.

IIB. *Class* $\varkappa^1$. Valence-isomers of class $\varkappa^1$ can be divided into three subclasses *A*, *B* and *C*, which can be exemplified by the four $\varkappa^1$ valence-isomers of cyclooctatetraene. Subclass *A* is a cyclopolyene bridged by a single bond (e.g. VIII), subclass *B* is a cyclopolyene bridged by a polyene chain, and subclass *C* is a polyene chain with two odd-membered rings at both ends (like IX). Subclass *A* of a [4q] annulene contains q − 1 valence-isomers, and of a [4q + 2]annulene contains q valence-isomers. Subclass *C* of a [4q]annulene contains q (q − 1) valence-isomers, and of a [4q + 2]annulene contains q^2 valence-isomers. Subclass *B* of a [2p]annulene contains 1/12 ($p^2 - 2p + N$) valence-isomers, where N is 0, +1, 0, −3, +4 and −3 for p = 6q, 6q + + 1, 6q + 2, 6q + 3, 6q + 4, and 6q + 5, respectively.


(A) 8-3-3


(B) 8-3-4


(C) 8-3-2


(C) 8-3-1

These relationships can be established by induction. The numbers of $\varkappa^1$ valence-isomers are presented in Table 2.

A different way of arriving at the same result involves dividing of the 2p CH groups into two sets, sigma and pi, according to their connectivity: 3 single bonds for sigma CH groups, or one single and one double bond for pi CH groups. The number of CH groups in each set follows simply and is included in Table 1; for instance class $\varkappa^0$ has 2p pi CH groups and no sigma CH group, while class $\varkappa^p$ has 2p sigma CH groups and no pi CH group.

---

[21] E. Vogel, Congress lectures in Bonn (Oct. 1965) and Leipzig (Dec. 1965).

[22] E. Vogel and W. A. Böll, *Angew. Chem.*, **76**, 784 (1964); E. Vogel and H. D. Roth, *ibid.*, **76**, 145 (1964); E. Vogel *et al.*, *ibid.*, **78**, 548, 753, 754, 755 (1966); *Tetrahedron Letters*, **1966**, 1596.

[23] H. C. Longuet-Higgins and L. Salem, *Proc. Roy. Soc.*, **A**, **251**, 172 (1959); **A 257**, 445 (1960); C. W. Waigh and L. Salem, *Nature*, **196**, 1307 (1962); C. A. Coulson and A. Golebiewski, *Tetrahedron*, **11**, 125 (1960); C. A. Coulson and W. T. Dixon, *ibid.*, **17**, 215 (1962); W. T. Dixon, *ibid.*, **18**, 875 (1962).

[24] M. Gouterman and C. Wagnière, *Tetrahedron Letters*, **1960**, No. 11, 22.

[25] M. J. S. Dewar and G. J. Gleicher, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 685, 692 (1965); A. L. H. Chung and M. J. S. Dewar, *J. Chem. Phys.*, **42**, 756 (1965).

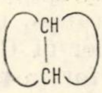
Table 2

Number of $\varkappa^1$ valence-isomers of [2p]annulenes (by division in subclasses $A-C$)[a]

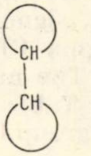
2p	Subclass			Total
	A	B	C	
4	0	0	0	0
6	1	0	1	2
8	1	1	2	4
10	2	1	4	7
12	2	2	6	10
14	3	3	9	15
16	3	4	12	19
18	4	5	16	25
20	4	7	20	31
22	5	8	25	38
24	5	10	30	45
26	6	12	36	54
$2.6q$	$3q-1$	$3q^2-q$	$(3q-1)\,3q$	$12q^2-q-1$
$2\,(6q+1)$	$3q$	$3q^2$	$(3q)^2$	$12q^2+3q$
$2\,(6q+2)$	$3q$	$3q^2+q$	$3q\,(3q+1)$	$12q^2+7q$
$2\,(6q+3)$	$3q+1$	$3q^2+2q$	$(3q+1)^2$	$12q^2+11q+2$
$2\,(6q+4)$	$3q+1$	$3q^2+3q+1$	$(3q+1)\,(3q+2)$	$12q^2+15q+4$
$2\,(6q+5)$	$3q+2$	$3q^2+4q+1$	$(3q+2)^2$	$12q^2+19q+7$

[a] The number q is a positive integer.

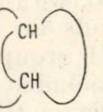
Class $\varkappa^1$ has 2 sigma CH groups and $2p-2$ pi CH groups. The two sigma CH groups may be linked together by a single bond or by a chain of an even number of pi CH groups. In the former case, the $2p-2$ pi CH must be linked in two even-numbered chains attached to the four free valencies of the $>CH-CH<$ group; the attachment can be as in *a* or as in *b*. In the latter case, the $2p-2$ pi CH groups must be linked in three even-numbered chains attached to the six free valencies of the two separate sigma CH groups; the attachment can be as in *c* or as in *d*.



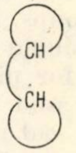
a



b



c



d

The resulting number of valence-isomers in class $\varkappa^1$ is indicated in table 3. It can be seen that subclasses *a* and *A*, or *c* and *B*, or $b+d$ and *C* have identical meanings, and that subclasses *a* and *b* have identical numbers of valence-isomers.

IIC. *Connectivity matrix*. The number of valence-isomers in classes $\varkappa^2$, $\varkappa^3$, etc. increases rapidly for $2p > 8$. A non-empirical approach to the finding of these numbers for $p = 3$ makes use of a recently

Table 3

Number of $\varkappa^1$ valence-isomers of [2p]annulenes (by division in subclasses *a – d*)

2p	Subclass				Total
	a	*b*	*c*	*d*	
4	0	0	0	0	0
6	1	1	0	0	2
8	1	1	1	1	4
10	2	2	1	2	7
12	2	2	2	4	10
14	3	3	3	6	15
16	3	3	4	9	19
18	4	4	5	12	25
20	4	4	7	16	31
22	5	5	8	20	38
24	5	5	10	25	45
26	6	6	12	30	54
28	6	6	14	36	62

described method [26] for expressing chemical formulae by matrices. The 2p CH groups are imagined on the main diagonal of a determinant, and at the intersection of the line and column i and j corresponding to two CH groups, the bond order between them, a_{ij} (0, 1 or 2), is written.

The following symmetry rules are valid relatively to the main diagonal: $a_{ij} = a_{ji}$; the elements of the main diagonal $a_{11} = a_{22} = \ldots$ $\ldots = a_{p-1,\, p-1} = a_{p,\, p}$ are denoted by x. Thus the elements a_{ij} are 0, 1 or 2 for $i \neq j$ and x for $i = j$.

The sums for rows and columns are all equal, i.e.

$$\sum_{i=1}^{2p} a_{ij} = \sum_{j=1}^{2p} a_{ij} = 3 + x.$$

By solving the determinant, a characteristic polynomial is obtained. One valence-isomer corresponds to one characteristic polynomial, but according to the numbering of CH groups, several matrices can correspond to one and the same characteristic polynomial, hence to one and the same valence-isomer.

Thus for the two valence-isomers of cyclobutadiene (cyclobutadiene and tetrahedrane) the characteristic polynomials are:

for 4–2–1 : $x^4 - 10^2 + 9 = (x + 3)\,(x + 1)\,(x - 1)\,(x - 3)$.
for 4–0–1 : $x^4 - 6x^2 + 8x - 3 = (x + 3)\,(x - 1)^3$.

For the valence-isomers of benzene, the characteristic polynomials are:

VII (6–3–1) : $x^6 - 15x^4 + 63x^2 - 81 = (x + 3)\,(x^2 - 3)^2(x - 3)$
VIII (6–2–1) : $x^6 - 13x^4 + 36x^2 = (x + 3)\,(x + 2)\,x^2(x - 2)$ $(x - 3)$
IX (6–2–2) : $x^6 - 13x^4 + 8x^3 + 42x^2 - 48x = (x + 3)\,(x^2 + x - 4)x(x - 2)^2$

---

[26] L. Spialter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2012 (1963); *J. Chem. Documentation*, **4**, 261, 269 (1964).

X (6–1–1) : $x^6 - 11x^4 - 4x^3 + 27x^2 - 12x - 9 = (x + 3)$
$(x^2 - 3)(x^2 - 2x - 1)(x - 1)$

XI (6–0–1) : $x^6 - 9x^4 + 4x^3 + 12x^2 = (x + 3)(x + 1)x^2(x -$
$- 2)^2$

XII (6–0–2) : $x^6 - 9x^4 = (x + 3)\, x^4 (x - 3)$.

These polynomials were found by solving all possible matrices satisfying the above conditions.

For three valence-isomers of cyclooctatetraene the characteristic polynomials are :

8–4–1 (cyclooctatetraene) :

$$x^8 - 20x^6 + 134x^4 - 340x^2 + 225 = (x + 3)(x + 1)(x^2 - 5)^2 (x - 1)(x - 3)$$

8–0–1 (cubane) :

$$x^8 - 12x^6 + 30x^4 - 28x^2 + 9 = (x + 3)(x + 1)^3 (x - 1)^3 (x - 3)$$

8–0–2 (cycloocta-Möbiusstripane) :

$$x^8 - 12x^6 + 34x^4 + 16x^3 - 20x^2 - 16x - 3 = (x + 3)(x + 1)^2 (x^2 - 2x - 1)^2 (x - 1)$$

It can be observed that in the characteristic polynomial the term in x^{2p-1} is missing and that the coefficient of the term in x^{2p-2} is $-3p$ for class $\varkappa^p$, $-3p-2$ for class $\varkappa^{p-1}$, . . ., $-(5p - 2)$, for class $\varkappa^1$ and $-5p$ for class $\varkappa^0$. This is in agreement with ref. 26.

Matrices which decompose into products of separate determinants do not represent bonded states but separate molecules. Thus two acetylene molecules are not a valence-isomer of cyclobutadiene, nor are four acetylene molecules, or two cyclobutadiene molecules (even linked as in catenanes [27–29]), or one benzene and one acetylene molecule, valence-isomers of cyclooctatetraene. Therefore, utilization of pairs of elements $a_{ij} = 3$ in determinants gives non-bonded acetylene molecules, hence the connectivity element a_{ij} can only be 0, 1, or 2.

IID. *Other classes.* For finding all $\varkappa^2$ to $\varkappa^p$ valence-isomers of [2p]annulenes with $p > 3$, recourse must be had to empirical procedures. Several approaches were followed. For finding 2- or 3-connected formulas all 2p atoms are arranged on a ring, and one had to find all distinct ways of connecting two atoms on the ring with one further bond. A more general procedure, giving all valence-isomers, except those of class $\varkappa^p$, involves combination of a double bond with divalent residues obtained from valence-isomers with lower p values by breaking one bond. Finally, the most general procedure consists in combining residues of sigma CH groups between them or with chains containing residues of pi CH groups. Thus for two sigma CH groups one can have

---

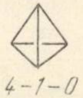
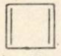
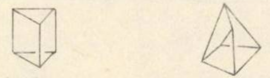
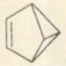
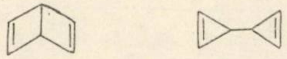
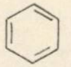
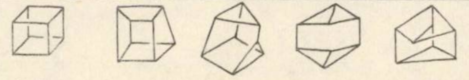
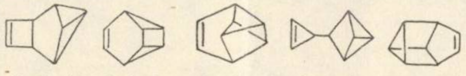
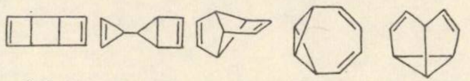
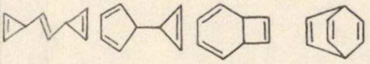
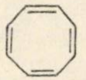
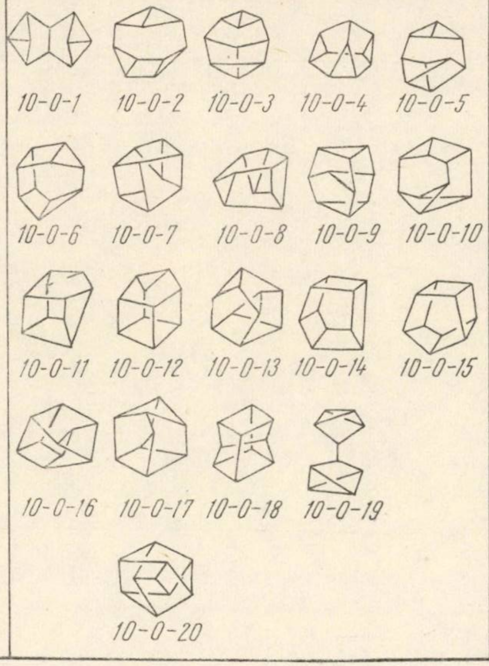
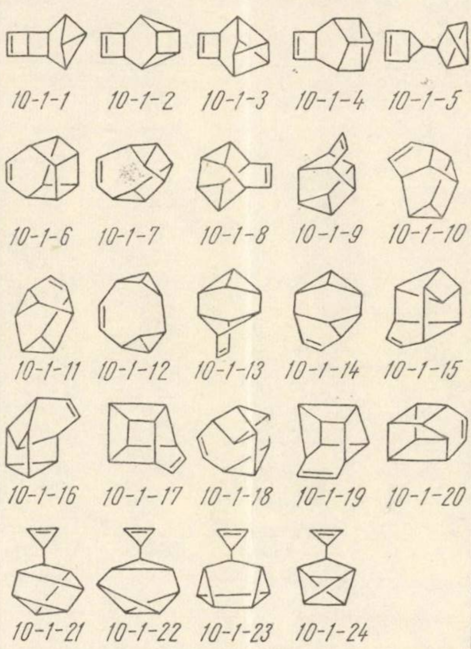
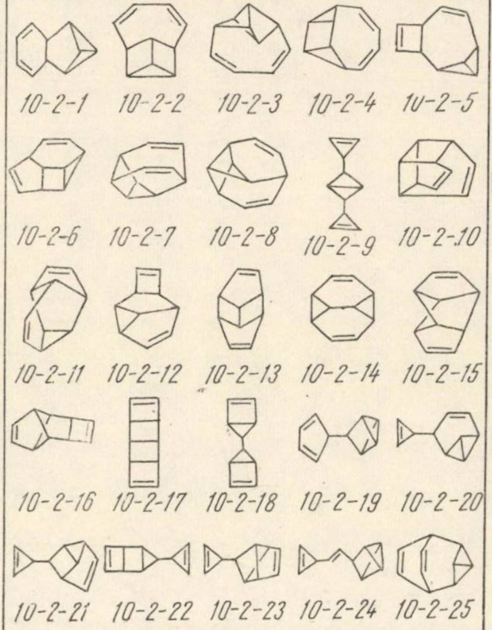
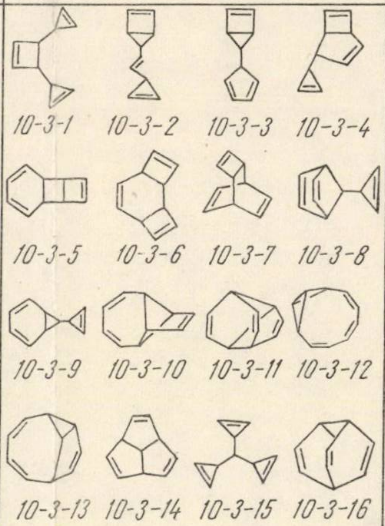
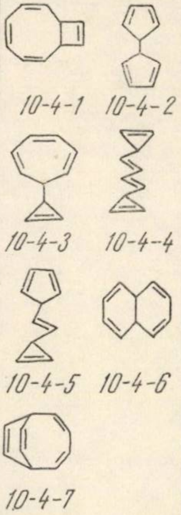
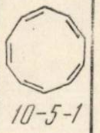
[27] E. Wasserman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 4433 (1960); *Scientific American*, **207**, No. 11, 94 (1962).

[28] H. L. Frisch and E. Wasserman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3789 (1961).

[29] G. Schill and A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.*, **86**, 567 (1964); G. Schill, *Liebigs Ann. Chem.*, **691**, 79 (1966) and previous papers in the series.

Table 4

Valence-isomers of C_{2p} H_{2p} hydrocarbons

2p \ No of double bonds	0	1	2	3	4	5
4	 4-1-0	—	 4-2-1	—	—	—
6	 6-0-1 6-0-2	 6-1-1	 6-2-1 6-2-2	 6-3-1	—	—
8	 8-0-1 8-0-2 8-0-3 8-0-4 8-0-5	 8-1-1 8-1-2 8-1-3 8-1-4 8-1-5.	 8-2-1 8-2-2 8-2-3 8-2-4 8-2-5	 8-3-1 8-3-2 8-3-3 8-3-4	 8-4-1	—
10	 10-0-1 10-0-2 10-0-3 10-0-4 10-0-5 10-0-6 10-0-7 10-0-8 10-0-9 10-0-10 10-0-11 10-0-12 10-0-13 10-0-14 10-0-15 10-0-16 10-0-17 10-0-18 10-0-19 10-0-20	 10-1-1 10-1-2 10-1-3 10-1-4 10-1-5 10-1-6 10-1-7 10-1-8 10-1-9 10-1-10 10-1-11 10-1-12 10-1-13 10-1-14 10-1-15 10-1-16 10-1-17 10-1-18 10-1-19 10-1-20 10-1-21 10-1-22 10-1-23 10-1-24	 10-2-1 10-2-2 10-2-3 10-2-4 10-2-5 10-2-6 10-2-7 10-2-8 10-2-9 10-2-10 10-2-11 10-2-12 10-2-13 10-2-14 10-2-15 10-2-16 10-2-17 10-2-18 10-2-19 10-2-20 10-2-21 10-2-22 10-2-23 10-2-24 10-2-25	 10-3-1 10-3-2 10-3-3 10-3-4 10-3-5 10-3-6 10-3-7 10-3-8 10-3-9 10-3-10 10-3-11 10-3-12 10-3-13 10-3-14 10-3-15 10-3-16	 10-4-1 10-4-2 10-4-3 10-4-4 10-4-5 10-4-6 10-4-7	 10-5-1

one quadrivalent ($>CH-CH<$) residue or one sexivalent $(\overset{\diagdown\diagup}{\underset{|}{C}}H\ \ \overset{\diagdown\diagup}{\underset{|}{C}}H)$ residue; four sigma CH groups afford one divalent residue, or two quadrivalent, or three sexivalent, or two octavalent, or one decavalent, or one dodecavalent residue; six sigma CH groups afford five divalent, or ten quadrivalent residues, and so on.

For identifying a valence-isomer with given p and k values (see table 1), it is helpful to characterize it by its number of triangular, tetragonal and pentagonal contours.

Formulas for all possible valence-isomers of [2p] annulenes with $p = 2$, 3, 4 and 5 are given in table 4. The three-digit notation gives the 2p value, followed by the number of double bonds (equal to $p-k$, where k is the class character $\varkappa^k$), and by a serial number.

IIE. *Examples.* (*i*) Derivatives of both valence-isomers of C_4H_4 were discussed. Cyclobutadiene (4—2—1) was obtained as a reactive intermediate by Nenitzescu, Avram and co-workers [16, 30] in cycloadditions leading to the dimers which will be discussed separately; recently it could be trapped in substance [31] at low temperature and as metallic complexes by Pettit and co-workers. [32] Tetramethylcyclobutadiene was also transiently formed [15, 33] in the process of dimerization of dimethylacetylene, in adduct-formation [34] or in gas-phase reactions [35] and was isolated as a nickel complex by Criegee and Schröder. [36] Tetraphenylcyclobutadiene was formed transiently in the dimerization process,[37, 38a] could be evidenced by mass spectrometry [38b] and could be trapped as Diels-Alder adducts [39] or metallic complexes.[40]

---

[30] C. D. Nenitzescu, M. Avram, E. Marica, I. Dinulescu and G. Mateescu, *Angew. Chem.*, **75**, 88 (1963); M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marica, G. Mateescu, E. Sliam and C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.*, **97**, 382 (1964); M. Avram, G. Mateescu, I. G. Dinulescu, E. Marica and C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron Letters*, **1961**, 21.

[31] L. Watts, J. D. Fitzpatrick and R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3253 (1965); **88**, 623 (1966).

[32] J. D. Fitzpatrick, L. Watts, G. F. Emerson and R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3254 (1965); *Tetrahedron Letters*, **1966**, 1299.

[33] R. Criegee and W. Funke, *Chem. Ber.*, **87**, 2934 (1964).

[34] C. E. Berkoff, R. C. Cookson, J. Hudec and R. O. Williams, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 312; R. C. Cookson and D. W. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1881.

[35] P. S. Skell and R. J. Petersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2530 (1964).

[36] R. Criegee and G. Schröder, *Angew. Chem.*, **71**, 70 (1959); *Liebigs Ann. Chem.*, **623**, 1 (1959).

[37] E. H. Braye, W. Hübel and I. Caplier, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4406 (1961).

[38a] P. M. Maitlis and F. G. A. Stone, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 331; H. H. Freedman and H. Petersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2837 (1962); H. H. Freedman and A. M. Frantz Jr., *ibid.*, **84**, 4165 (1962); G. Büchi, C. W. Perry and E. W. Robb, *ibid.*, **27**, 4106 (1962); H. H. Freedman, *ibid.*, **83**, 2195 (1961); *J. Org. Chem.* **27**, 2298 (1962); H. H. Freedman and G. S. Gohlke, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 249.

[38b] A. T. Balaban, *Tetrahedron Letters*, **1959**, No. 5, 14; J. H. Beynon, R. F. Curtis and A. E. Williams, *Chem. Comm.*, **1966**, 237.

[39] R. C. Cookson and D. W. Jones, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 115.

[40] A. T. Blomquist and P. M. Maitlis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2329 (1962); L. Malatesta, G. Santarello, L. Vallarino and F. Zingales, *Angew. Chem.*, **72**, 34 (1960).

Tetrahedrane (4−0−1) had been anticipated by Thorpe[41] and its steric tension evaluated theoretically.[42,43] The preparation of 1,2-diphenyltetrahedrane was recently claimed,[44a] then withdrawn.[44b] (cf.[44c])

(*ii*) From the six valence-tautomers of C_6H_6, benzene (6−3−1), (VII, XIV) is known since Faraday discoverd it in 1825 and Kekulé proposed his formula one hundred years ago.[45]

Dewar-benzene 6−2−1 (so named after Dewar[46] who, however, did not mean this formula to represent a true structure[47,48]) was obtained both unsubstituted[49] and with various substituents[10,11,14,50−54] (vicinal t-butyl groups are more readily accomodated by this structure than by benzene and are, therefore, readily formed by photochemical disrotatory concerted cycloaddition[55]).

Bicyclopropenyl (6−2−2) was obtained with phenyl substituents.[56] Benzvalene (6−1−1) was obtained with t-butyl substituents,[10,11,54] and its intermediate formation with phenyl substituents was advocated in the formation of all three terphenyls from a photolytically-generated carbene.[57] Both last structures do not correspond to "old" formulas.

The formula of "benz-prismane" (or triprismane[58]) 6−0−1 had been advocated by Ladenburg.[59] X-Ray analysis of the alleged trifluoro-tri-t-butyl-benzprismane[54] has shown[60] that it has a cubane structure, confirmed by molecular weight measurements. Wilzbach and Kaplan[61a] prepared a tri-t-butyl-benzprismane by photochemical valence-isomerization of 1,2,4- or 1,3,5-tri-t-butylbenzene or of the corresponding benzvalene. A methylated diol with the prismane framework was obtained.[61b] Prismane and Dewar-benzene intermediates are probably involved in the rearrangement of bicyclopropenyls into benzene.[56]

---

[41] R. M. Beesley and J. F. Thorpe, *Proc. Chem. Soc.*, **29**, 346 (1913); *Trans. Chem. Soc.*, **117**, 591 (1920).

[42] W. Weltner, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 4224 (1953).

[43] W. N. Lipscomb, *Tetrahedron Letters*, **1959**, No. 18, 20.

[44] a. S. Masamune and M. Kato, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4131 (1965); b. *Idem, ibid.*, **88**, 610 (1966); E. H. White *et al.*, *ibid.*, **88**, 611 (1966); c. S. H. Bauer and P. Jeffers, *ibid.*, **87**, 3278 (1965).

[45] A. Kekulé, *Bull. Soc. Chim. France*, **3**, 98 (1865); *Liebigs Ann. Chem.*, **137**, 129 (1865−6); *Z. Chem.* (*Neue Folge*), **1**, 176 (1865).

[46] J. Dewar, *Proc. Roy. Soc.*, **1886−7**, 82.

[47] C. Graebe, *Liebigs Ann. Chem.* (*Suppl.*), **7**, 313 (1867).

[48] C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **121**, 1133 (1922).

[49] E. E. van Tamelen and S. P. Pappas, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3297 (1963).

[50] E. E. van Tamelen and S. P. Pappas, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3789 (1962).

[51] R. Criegee and F. Zanker, *Chem. Ber.*, **98**, 3838 (1965); R. Criegee, H. Kristinsson, D. Seebach and F. Zanker, *ibid.*, **98**, 2331 (1965).

[52] R. Criegee and F. Zanker, *Angew. Chem.*, **76**, 716 (1964); W. Schäfer, *ibid.*, **78**, 716 (1966); I. Haller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2071 (1966); G. Camaggi, F. Gozzo and G. Cevidalli, *Chem. Comm.*, **1966**, 313.

[53] H. G. Viehe, R. Merényi, J. F. M. Oth and P. Valange, *Angew. Chem.*, **76**, 888 (1964).

[54] H. G. Viehe, R. Merényi, J. F. M. Oth, J. R. Senders and P. Valange, *Angew. Chem.*, **76**, 922 (1964).

[55] R. B. Woodward and R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 395 (1965).

[56] R. Breslow in "Molecular Rearrangements", (P. de Mayo, ed.), Interscience, New York, 1963, vol. 1, p. 243; R. Breslow and P. Gal, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4747 (1959); R. Breslow, W. Bahary and W. Reinmuth, *ibid.*, **83**, 1763 (1961); R. Breslow, P. Gal, H. W. Chang and L. J. Altman, *ibid.*, **87**, 5139 (1965).

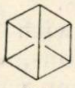
[57] S. Masamune, K. Fukumoto, Y. Yasunay and D. Darwish, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 193.

[58] H. P. Schulz, *J. Org. Chem.*, **30**, 1361 (1965).

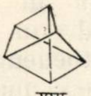
[59] A. Ladenburg, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **2**, 141, 272 (1869).

[60] H. G. Viehe, Congress lecture in Bonn (Oct. 1965).

No reconsideration of the diagonal formula XV proposed by Claus[62] for benzene has apparently been made so far. Though such a formula



XV



XVI

would be considerably strained, even in conformations like XII or XVI, we feel that this formula must be taken into account at least theoretically, because it is the parent structure of "gauche" valence-isomers of [2p]annulenes for which we propose the name of Möbiusstripanes, e.g. for 6—0—2, benz-Möbiusstripane. Indeed, a (2p)-Möbiusstripane is a Möbius strip of p linearly condensed squares (cf. ref. [27]) and is closely related to a p-prismane.[58] Such structures should be less strained in the higher annulenes, e.g. 8—0—2, 10—0—14. Should substances with these formulas be obtained, they ought to be resolvable in enantiomorphic forms.

The occurrence of valence-isomerization in the photochemical isotopic rearrangements of benzene rings[63] can involve any of the five valence-isomers of benzene, but benzvalene is the most plausible intermediate.[61a] In cycloadditions of acetylenes to cyclobutadienes leading to benzene derivatives, Dewar-benzene structures are plausible intermediates.[34] The stability of the four known valence-isomers (or -tautomers) of benzene increases in the order: "Dewar-benzene" $<$ benzvalene $<$ $<$ prismane $<$ benzene. Phenyl substituents exert a destabilizing influence.[56]

(*iii*) From the valence-tautomers of C_8H_8, the precise kinetic investigations of Huisgen and co-workers[9] evidenced only bicyclo [4.2.0]-octa-2,4,7-triene (8—3—3) in equilibrium with cyclooctatetraene (8—4—1). The former unsubstituted compound was synthesized by Vogel and co-workers[64]; the equilibrium constant of the valence-isomerization agreed satisfactorily with that obtained by Huisgen from kinetic data of the Diels-Alder reaction. The equilibrium mixture contains 0.005% 8—3—3 in 8—4—1 at 70°. The valence-isomerization is a symmetry allowed thermal disrotatory process, pictured by the three curved arrows in the left-hand formula. The conrotatory process pictured by the two curved arrows in the right-hand formula illustrates the photochemical conversion of cyclooctatetraene into bicyclooctatriene, on irradiation

---

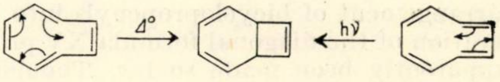
[61a] K. E. Wilzbach and L. Kaplan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4004 (1965); L. Kaplan, J. S. Ritscher and K. E. Wilzbach, *ibid.*, **88**, 2066, 2881 (1966).

[61b] R. Criegee and R. Askani, *Angew. Chem.*, **78**, 494 (1966).

[62] A. Claus, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **15**, 1407 (1882); **20**, 1423 (1887); "Theoretische Betrachtungen und deren Anwendungen zur Systematik der organischen Chemie", Freiburg, 1867, p. 207; H. E. Armstrong, *J. Chem. Soc.*, **51**, 254 (1887); A. v. Baeyer, *Liebigs Ann. Chem.*, **245**, 118 (1887).

[63] K. E. Wilzbach and L. Kaplan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2307 (1964); L. Kaplan, K. E. Wilzbach, W. G. Brown and S. S. Yang, *ibid.*, **87**, 675 (1965); A. W. Burgstahler and P. L. Chien, *ibid.*, **86**, 2940, 5281 (1964); E. M. Arnett and J. M. Bollinger, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 3803; D. Bryce-Smith and H. C. Longuet-Higgins, *Chem, Comm.*, **1966**, 593.

[64] E. Vogel, H. Kiefer and W. R. Roth, *Angew. Chem.*, **76**, 432 (1964).



with ultraviolet light in solid solutions.[65] Other valence-isomers cannot be evidenced in equilibrium with cyclooctatetraene.[9,66] However, careful photochemical investigations, especially with substituted cyclooctatetraenes, may lead to other valence-isomers listed in table 4. Substituted bicyclooctatrienes were obtained by Criegee[15, 67a] and Wittig with their co-workers.[67b]

Barrelene (8—3—4) was obtained without[68a] or with[68b] substituents. Its ultraviolet spectrum evidences transannular interactions, in agreement with theoretical predictions,[69] but the heat of hydrogenation indicates[70] that their energy is obscured by steric strain. The reaction of barrelene with dienophiles gives bridged structures.[71a] Its photochemical isomerization affords cyclooctatetraene and semibullvalene (8—2—5).[71 b,c]

The structure of the unsubstituted cubane (8—0—1)[72] was proved by X-ray analysis.[73] The same method showed[74] that the alleged octaphenylcubane[37, 38] is in fact octaphenylcyclooctatetraene.[75] Cubane derivatives were prepared[75a] by cycloaddition of *p*-benzoquinone and cyclobutadiene — iron tricarbonyl followed by photochemical decomposition. The strain energy of cubane was measured by calorimetric combustion.[75b]

Both *syn* and *anti* isomers of tricyclo $[4.2.0.0^{2,5}]$ octa-3,7-diene (8—2—1) were obtained by dimerization of cyclobutadienes: without substituents in Nenitzescu's laboratory,[30] giving metallic complexes,[76] and the octamethyl-derivatives by Criegee and co-workers.[77] 1,3-Diphenylcyclobutadiene yields two structural isomers, each leading to two geometrical isomers, which can be converted into two isomers of tetraphenylcyclooctatetraene[78]; dimers of fluorotriphenylcyclobutadiene were also isolated.[79] The stability in the case of octamethylderivatives is *syn*, *anti*-8—2—1 < 8—4—1 < 8—3—3.

---

[65] E. Migrdchian and S. Leach, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **71**, 845 (1962); G. J. Fonken, *Chem. and Ind.*, **1963**, 1625.

[66] J. P. Wibaut and F. L. J. Sixma, *Rec. Trav. Chim.*, **73**, 797 (1954); N. A. Milas, J. T. Nolan Jr. and H. L. Otto, *J. Org. Chem.*, **23**, 624 (1958).

[67] a. R. Criegee, W. D. Wirth, W. Engel and H. Brune, *Chem. Ber.*, **96**, 2230 (1963).

[67] b. G. Wittig and U. Mayer, *ibid.*, **96**, 342 (1963).

[68] a. H. E. Zimmerman and R. M. Paufler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1514 (1960); b. C. G. Krespan, B. C. Mc. Kusik and T. L. Cairns, *ibid.*, **82**, 1515 (1960); R. C. Cookson and J. Dance, *Tetrahedron Letters*, **1962**, 879.

[69] J. Hine, J. A. Brown, L. H. Zalkow, W. E. Gardner and M. Hine, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 594 (1955); S. Winstein and W. G. McMillan, *ibid.*, **82**, 5450 (1960); G. Giacometti and G. Rigatti, *Ricerca Sci.*, **30**, 1061 (1960); J. Koutecky and J. Paldus, *Tetrahedron*, **19**, Suppl. 2, 201 (1963); J. Paldus and J. Koutecky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **27**, 2139 (1962).

[70] R. B. Turner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3586 (1964).

[71] a. H. E. Zimmerman and G. L. Grunewald, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 962, 3157 (1964); b. *Idem, ibid.*, **88**, 183 (1966). c. E. Ciganek, *ibid.*, 2882; S. J. Cristol and B.B. Jarvis, *ibid.*, 3091, 3095.

[72] P. E. Eaton and T. W. Cole Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 962, 3157 (1964).

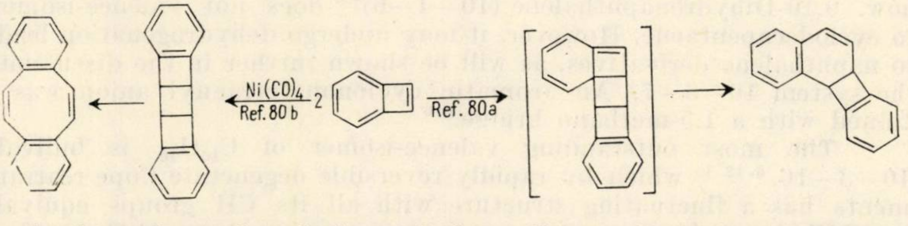
[73] E. B. Fleischer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3889 (1964).

[74] G. S. Pawley, W. N. Lipscomb and H. H. Freedman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 4725 (1964).

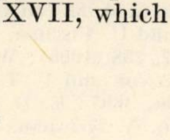
[75] H. P. Throndsen, P. J. Wheatley and H. Zeiss, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 357.

[75] a. J. C. Barborak, L. Watts and R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 1328 (1966); b. B. D. Kybett, S. Carroll, P. Natalis, D. W. Bonnell, J. L. Margrave and J. L. Franklin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 626 (1966).

The formation of two different dimers of benzocyclobutadiene[80a,b] and their different stabilities and modes of valence-isomerization may be easily rationalized by considering all four possibilities for cycloaddition of benzocyclobutadiene molecules. Only two modes lead to dimeric structures containing the benzenic rings with Kekulé structures and these are shown below. Only that with two Kekulé benzenic rings could be isolated.[80b] By writing down the possible modes of valence-isomerization to 6- or 8-membered rings of these dimers, it is found that the products correspond to those products having the maximum number of Kekulé benzenic rings. The course of the reaction is influenced by the formation of a metallic complex with nickel carbonyl (cf. ref. [80c]).



The hydrogenation and cycloaddition products of cyclooctatetraene are rationalized[9,18] by the tautomeric equilibrium between 8—4—1 and 8—3—3. However, for explaining the formation of terephthalic acid on oxidation it is admitted[9] after Reppe[81] that this is derived from the isomeric (not valence-isomeric) form XVII existent in equilibrium with cyclooctatetraene. Such double prototropy is improbable[18] and difficult to rationalize; furthermore, the strain in XVII, which contradicts Bredt's



XVII

---

[76] M. Avram, H. P. Fritz, H. J. Keller, C. G. Kreiter, G. Mateescu, J. F. W. McOmie, N. Sheppard and C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1611.

[77] R. Criegee, G. Schröder, G. Maier and H. G. Fischer, *Chem. Ber.*, **93**, 1553 (1960).

[78] E. H. White and H. C. Dunathen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 453 (1964).

[79] K. Nagarajan, M. C. Caserio and J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 449 (1964); *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 1109 (1962).

[80] a. M. P. Cava, *Bull. Soc. Chim. France*, **1959**, 1744; M. P. Cava and D. R. Napier, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 500 (1956); **79**, 1701 (1957); **80**, 2255 (1958).

b. M. Avram, D. Dinu and C.D. Nenitzescu, *Chem. and Ind.*, **1959**, 257; G.D. Mateescu, M. Avram, D. Dinu and C. D. Nenitzescu, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **9**, 427 (1961); G. V. Griffin and D. F. Veber, *Chem. and Ind.*, **1961**, 1162;

c E. W. Stern and M. L. Spector, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 370.

[81] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager and T. Toepel, *Liebigs Ann. Chem.*, **560**, 1 (1948).

rule, is considerable. Therefore the formation of terephthalic acid may be due to another valence-tautomer : barrelene 8—3—4, or 8—1—2 (less probable 8—1—3).

Uniconnected valence-isomers 8—3—1 and 8—3—2 are interesting. A fulvene, isomeric (not valence-isomeric) with 8—3—2 was prepared.[82] Dehydrogenation of these substances would lead to delocalized hydrocarbons (calicene [83] from 8—3—2) :

(*iv*) Valence-isomers of $C_{10}H_{10}$ are the aromatic bridged cyclodecapentaenes obtained by Vogel with 1,6-methano, [21, 22] -oxa, [21, 22, 84] or -imino bridges,[21, 22] where the equilibrium between 10—5—1 and 10—4—6 lies entirely towards 10—5—1 form (with an 1,2-ethano bridge, however, the situation is reversed [85]). Steric interference between hydrogen atoms or unfavourable valence angles [86] cause the instability of the unsubstituted cyclodecapentaene (10—5—1) which could not be prepared until now. 9,10-Dihydronaphthalene (10—4—6)[87a] does not valence-isomerize to cyclodecapentaene. However, it may undergo dehydrogenation leading to naphthalene derivatives, as will be shown further in the discussion of the system 10—3—7. An aromatic cyclononatetraenyl anion was obtained with a 1,5-methano bridge.[87b]

The most outstanding valence-isomer of $C_{10}H_{10}$ is bullvalene 10—3—16, [5, 12, 13] which by rapidly reversible degenerate Cope rearrangements has a fluctuating structure with all its CH groups equivalent in NMR determinations at room temperature or above. [88, 89] At 0°, the frequency of Cope rearrangements is ca. 700 sec^{-1} and at —40° ca. 25 sec^{-1} ; these rearrangements convert bullvalene into a structurally identical molecule (there are $10!/3 = 1{,}209{,}600$ such possibilities). Clearly these are valence-tautomers and at higher temperatures they approach a mesomeric non-classical structure. Substituted bullvalenes [90] and metallic complexes of bullvalene were prepared. [91] One of the dimers of cyclooctatetraene has the bullvalene unit, [92] allowing the ready photochemical preparation of bullvalene. [13]

---

[82] H. Schaltegger and M. Nenenschwander, *Chimia*, **16**, 231 (1962).

[83] H. Prinzbach and U. Fischer, *Angew. Chem.*, **77**, 621 (1965) ; H. Prinzbach, D. Seip and U. Fischer, *ibid.*, **77**, 258 (1965) ; W. M. Jones and R. S. Pyron, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1608 (1965) ; A. S. Kende and P. T. Izzo, *ibid.*, **87**, 1609, 4162 (1965) ; **88**, 3359 (1966) ; *Tetrahedron Letters*, **1966**, 3697 ; E. D. Bergmann and I. Agranat, *Chem. Comm.*, **1965**, 512 ; I. Murata, M. Ueno, Y. Kitahara and H. Watanabe, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 1831.

[84] E. Vogel, W. A. Böll and M. Biskup, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 1596 ; F. Sondheimer and A. Shani, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3168 (1964).

[85] E. Vogel, W. Maier and J. Eimer, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 655.

[86] K. Mislow, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1489 (1952).

[87] a. E. E. van Tamelen and B. Pappas, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3296 (1963) ; J. J. Bloomfield and W. T. Quinlin, *ibid.*, **86**, 2738 (1964) ; b. P. Radlick and W. Rosen, *ibid.*, **88**, 3461 (1966) ; W. Grimme, M. Kaufhold, U. Dettmeier and E. Vogel, *Angew. Chem.*, **78**, 643 (1966).

[88] R. Merényi, J. F. M. Oth and G. Schröder, *Chem. Ber.*, **87**, 3150 (1964).

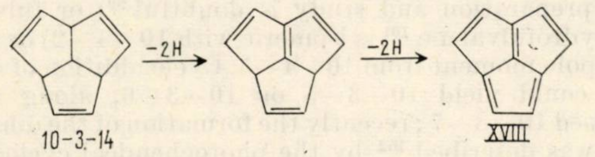
[89] A. Allerhand and H. S. Gutowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4092 (1965) ; W. E. Doering and J. W. Rosenthal, *ibid.*, **88**, 2078 (1966) ; M. Saunders, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1699.

[90] G. Schroeder, R. Merényi and J. F. M. Oth, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 733.

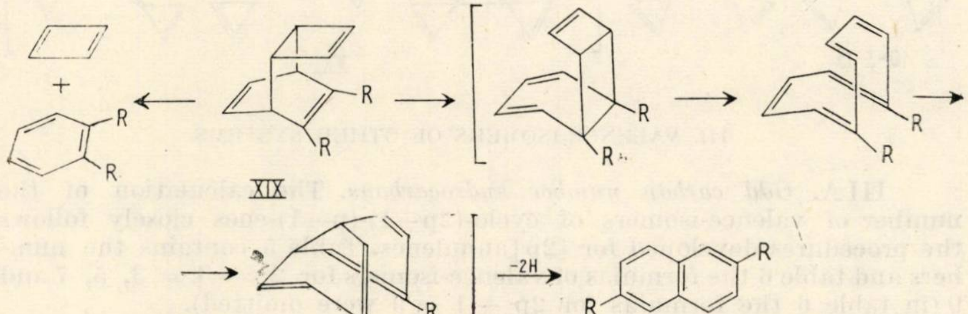
[91] G. N. Schrauzer and P. Glockner, *Angew. Chem.*, **86**, 498 (1964) ; M. G. Newton and I. C. Paul, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3161 (1966).

[92] G. Schroeder, *Chem. Ber.*, **97**, 3113 (1964).

Another recently prepared valence-isomer of $C_{10}H_{10}$ is triquinacene (10—3—14).[93] Its dimerization should yield a dodecahedron-shaped molecule,[94] and its dehydrogenation should yield acepentylene XVIII, for which theoretical calculations are available.[95]



Compounds with structure 10—3—7 are the Reppe adducts[81] of activated acetylenes with cyclooctatetraene XIX (only the valence-tautomer 8—3—3 reacts because it has a conjugated planar dienic system[9]). The configuration of these adducts[34] was established by Nenitzescu and co-workers,[96] who also prepared metallic derivatives,[97] and the parent hydrocarbon.[98a] On heating, these compounds XIX undergo on the one hand an Alders-Rickert fragmentation yielding a benzene derivative and a transient cyclobutadiene, and on the other hand an isomerization into a cyclodecapentaene. This suffers an intramolecular cyclization to a 9,10-dihydronaphthalene which by dehydrogenation affords a rearranged naphthalene derivative XX.[16, 96, 98a]



The thermal dehydrogenation of bullvalene to naphthalene was postulated[13, 18] to involve rearrangement to 10—2—14, then to 9,10-dihydronaphthalene 10—4—6, followed by dehydrogenation of the latter.

The compound 10—1—6 recently prepared by Masamune and co-workers[98b] was named basketane because its shape is similar to a basket.[98c]

---

[93] R. B. Woodward, T. Fukunaga and R. C. Kelly, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3162 (1964).

[94] F. M. Muller, *Chem. Weekblad*, **59**, 334 (1963).

[95] A. Streitwieser Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", Wiley, New York, 1961, p. 90; R. Zahradnik, *Angew. Chem.*, **77**, 1097 (1965); R. Zahradnik, J. Michl and J. Koutecky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **29**, 1932 (1964); M. E. Dyatkina and E. M. Shustorovich, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **117**, 1021 (1957).

[96] M. Avram, C. D. Nenitzescu and E. Marica, *Chem. Ber.*, **90**, 1857 (1957).

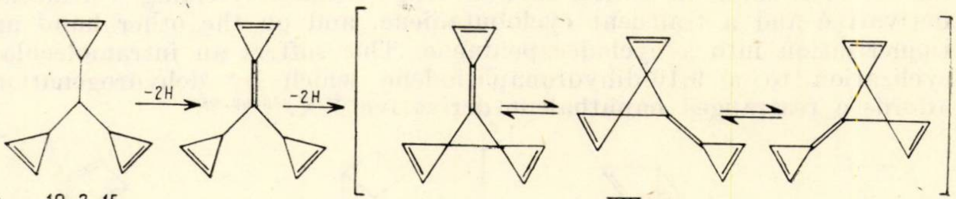
[97] M. Avram, E. Sliam and C. D. Nenitzescu, *Liebigs Ann. Chem.*, **636**, 184 (1960).

[98] a. C. D. Nenitzescu, M. Avram, I. I. Pogany, G. D. Mateescu and M. Fărcașiu, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **11**, 7 (1963).

[98] b. S. Masamune, H. Cuts and M. G. Hogben, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 1017.

[98] c. G. L. Dunn, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 3737, 3743.

Other interesting $C_{10}H_{10}$ valence-isomers should be the Petersen graph 10—0—20; also the compound 10—4—1 and the uniconnected ones (10—4—1 to 10—4—5), whose dehydrogenation may afford delocalized compounds, e.g. cyclobutenocyclooctatetraene[6] from 10—4—1 (its reported preparation and study is doubtful[99]) or fulvalene[100] from 10—4—2 (dihydrofulvalene[101] is isomeric with 10—4—2) or a hydrocarbon with a high dipole moment from 10—4—5. Cycloaddition of cyclobutadiene and benzene could yield 10—3—5 or 10—3—6, along with the previously discussed 10—3—7; recently the formation of the dihydroderivative of 10—2—17 was described[102] by the photochemical cycloaddition of cyclobutene to "Dewar benzene". Very unusual structures ought to result by the dehydrogenation of tricyclopropenylmethane, 10—3—15; it would be interesting to see whether XXI (or related systems with cyclopentadienyl or cycloheptatrienyl rings replacing in part the cyclopropenyl rings) has identical protons owing to rapid valence-tautomerization, or to mesomerism.



10-3-15 XXI

III. VALENCE-ISOMERS OF OTHER SYSTEMS

III A. *Odd carbon number hydrocarbons*. The calculation of the number of valence-isomers of cyclo-(2p—1)-(p—1)-enes closely follows the procedures developed for [2p] annulenes. Table 5 contains the numbers and table 6 the formulas of valence-isomers for $2p - 1 = 3$, 5, 7 and 9 (in table 6 the formulas for $2p - 1 = 9$ were omitted).

(*i*) The transient formation of compounds with structure 5—0—1, valence-isomers of cyclopentadienes, was admitted[103a]; recently, the fairly stable hydrocarbon 5—0—1 was isolated.[103b] However, valence-tautomers of cyclopentadienones (5—2—1, X = CO)[104] were recently

---

[99] S. Murahashi and N. Nagihara, *Proc. Japan Acad.*, **27**, 99 (1951); S. Miyakawa I. Tanaka and T. Uemura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **24**, 136 (1951); D. S. Withey, *J. Chem Soc.*, **1952**, 1930; H. Shimojima and Z. Kuri, *J. Chem. Soc. Japan*, **47**, 2611 (1953).

[100] W. B. De More, H. O. Pritchardand and N. Davidson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5874 (1959).

[101] W. v. E. Doering and E. Matzner, cited after ref. 100; W. v. E. Doering, *Chem. Abstr.*, **56**, 5883 (1963); **59**, 3828 (1963); "Theoretical Organic Chemistry", Butterworths, London, 1959, p. 35.

[102] R. Srinivasan and K. A. Hill, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4653 (1965).

[103] a. L. Skattebøl, *Chem. and Ind.*, **1962**, 2146.

[103] b. J. I. Brauman, L. E. Ellis and E. E. van Tamelen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 846 (1966).

[104] M. O. Ogliaruso, M. G. Romanelli and E. I. Becker, *Chem. Revs.*, **65**, 21(1965); P. M. Maitlis and M. L. Games, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1887 (1963); C. H. De Puy, M. Isaks, K. L. Eilers and G. F. Morris, *J. Org. Chem.*, **29**, 3503 (1964).

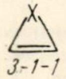
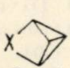
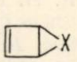
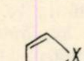
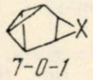
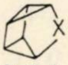
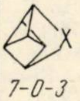
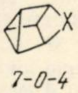
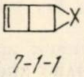
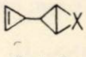
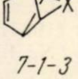
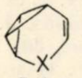
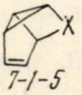
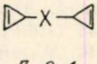
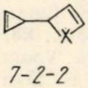
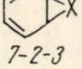
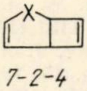
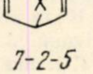
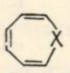
Table 5

Number of valence-isomers of cyclo-(2p−1)-(p−1)-enes, containing (2p−2) CH groups and 1 CH$_2$ group

2p−1	Class ϰ	No. of double bonds	No. of single bonds	CH groups Sigma	CH groups Pi	No. of valence-isomers	Total
3	0	1	2	0	2	1	1
	1	0	4	2	0	0	
5	0	2	3	0	4	1	3
	1	1	5	2	2	1	
	2	0	7	4	0	1	
7	0	3	4	0	6	1	15
	1	2	6	2	4	5	
	2	1	8	4	2	5	
	3	0	10	6	0	4	
9	0	4	5	0	8	1	90
	1	3	7	2	6	12	
	2	2	9	4	4	26	
	3	1	11	6	2	31	
	4	0	13	8	0	20	

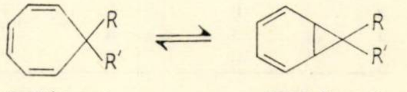
Table 6

Valence-isomers of cyclo-(2p−1)-(p−1)-enes (X indicates the CH$_2$ group, which may be replaced by NR or O)

2p-1 \ No. of double bonds	0	1	2	3
3	—	 3-1-1	—	—
5	 5-0-1	 5-1-1	 5-2-1	—
7	 7-0-1  7-0-2  7-0-3  7-0-4	 7-1-1  7-1-2  7-1-3  7-1-4  7-1-5	 7-2-1  7-2-2  7-2-3  7-2-4  7-2-5	 7-3-1

prepared : 2,4-dimethyl-[105] and 2,4-diphenyl-tricyclo [1.1.1.0^{2,4}] pentan-5-one,[106] corresponding to structure 5—0—1 ; Doering and Pomerantz[105] also discussed structure 5—1—1.

(*ii*) According to the substituents, cycloheptatriene (tropylidene, 7—3—1) or norcaradiene (7—2—3) structures can be stable. The unsubstituted compounds have structure 7—3—1, X = CH_2 and the temperature dependence of the NMR spectrum is due to ring inversion,[107] not to valence-tautomerism as previously believed.[108] Equilibria between the two structures were evidenced in the case of benzoderivatives[109] or of XXII and XXIII, R = CN, R′ = CF_3 ; in this equilibrium mixture, XXII is contained in proportion of 80 % ; however, with R = R′ = = CN, only XXIII is found.[110] Other stable norcaradiene derivatives XXIII are also known.[111]



XXII (7-3-1) XXIII (7-2-3)

Bicycloheptadiene (norbornadiene) (7—2—5) is converted on heating into tropylidene,[112a] yielding at the same time various amounts from the isomeric toluene. Photochemically it yields quadricyclene (7—0—2), which on heating to 200° reopens to norbornadiene.[112b]

With an oxygen bridge, an equilibrium between benzeneoxide and oxepin is established.[113a] Photochemically, 7—3—1 yields 7—2—4 (X= O or NR).[113b]

(*iii*) In the class of C_9H_{10}, hydrocarbons XXIV[114] and XXV[115] (X = CH_2) were prepared. Acylations of cyclooctatetraene dianion afford compounds with structures XXIV and XXVI.[116] A degenerate Cope rearrangement[12] was evidenced in tricyclo [3.3.1.0^{4,6}] nona-2,7-dien-9-one

---

[105] W. v. E. Doering and M. Pomerantz, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 961.

[106] S. Masamune, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 735 (1964).

[107] F. A. L. Anet, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 458 (1964) ; F. R. Jensen and A. L. Smith, *ibid.*, **86**, 956 (1964) ; J. B. Lambert, L. J. Durham, P. Leponter and J. D. Roberts, *ibid.*, **87**, 3896 (1965) ; K. Conrow, M. E. H. Howden and D. Davis, *ibid.*, **85**, 1929 (1963) ; K. Conrow, *ibid.*, **82**, 5504 (1960) ; **83**, 2958 (1961) ; J. A. Berson and M.R. Willcott III, *ibid.*, **88**, 2494 (1966) ; H. Knoche, *Chem. Ber.*, **99**, 1097 (1966).

[108] E. J. Corey, H. J. Burke and W. A. Remers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4941 (1955).

[109] E. Vogel, D. Wendisch and W. R. Roth, *Angew. Chem.*, **76**, 432 (1964).

[110] E. Ciganek, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 652, 1149 (1965) ; C. Ganter and J. D. Roberts, *ibid.*, **88**, 741 (1966).

[111] E. Vogel, K. Wiedemann, H. Kiefer and W. F. Harrison, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 673 ; R. Darms, T. Threlfall, M. Pesaro and A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 2893 (1963).

[112] a. W. M. Halper, G. W. Gaertner, E. W. Swift and G. E. Pollard, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1131 (1958) ; W. G. Woods, *J. Org. Chem.*, **23**, 110 (1958) ; W. C. Henderson and L. L. Lowry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1922 (1964) ; b. W. G. Dauben and R. L. Cargill, *Tetrahedron*, **15**, 197 (1961) ; G. S. Hammond, N. J. Turro and A. Fischer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4674 (1961) ; H. Prinzbach and J. Hartenstein, *Angew. Chem.*, **74**, 506 (1962).

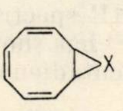
[113] a. E. Vogel, W. A. Böll and H. Günther, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 609 ; b. L.A. Paquette and J. H. Barrett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 1718 (1966).

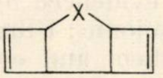
[114] T. J. Katz and P. J. Garratt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5194 (1964).

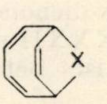
[115] R. Criegee, J. Dekker and H. A. Brune, *Chem. Ber.*, **86**, 2368 (1963).

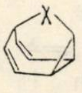
[116] T. S. Cantrell and H. Shechter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3300 (1963).

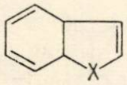
(XXVIIa).[117] System XXVIIb was prepared by hydrolysis of cyclononatetraenyl anion, and its photochemical valence-isomerization afforded XXVIIc.[118a]

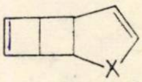

XXIV


XXV


XXVI


XXVII a


XXVII b


XXVII c

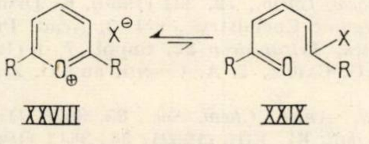
III B. *Heterocycles.*[118b] That the number of valence-isomers in the heterocyclic series is much higher than in the hydrocarbon series is illustrated by table 7. While benzene VII has 5 valence-isomers (VIII–XII), pyridine has 9, and the three diazines have 24 valence-isomers. Taking into account geometrical and optical isomerism, the numbers are higher.

Table 7

Number of valence-isomers of mono- or diazines and mono- or disubstituted benzenes derived from the valence-isomers of benzene

Formula \ No. of identical substituents	1	2
VII	1	3
VIII	2	6
IX	2	5
X	3	7
XI	1	3
XII	1	3
Total VIII–XII	9	24

A different kind of valence-isomerism is possible in aromatic ions like pyrylium. It may be termed "ring-chain valence-isomerism". Though there is no definite evidence of such valence isomerism, the ready sublimation of 2,4,6-trimethylpyrylium iodide (XXVIII, R = Me, X = I)[119] and the colour of pyrylium iodides[119, 120] suggest that in the



XXVIII XXIX

---

[117] J. B. Lambert, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1901.

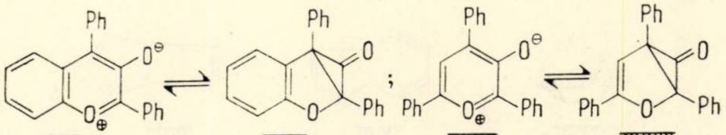
[118] a. T. J. Katz and P. J. Garratt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2852 (1963); E. A. La Lancette and R. E. Benson, *ibid.*, **85**, 2853 (1963); K. Bangert and V. Boekelheide, *ibid.*, **86**, 905, 1159 (1964); G. J. Fonken and W. Moran, *Chem. and Ind.*, **1963**, 1841.

[118] b. G. Maier, *Chem. Ber.*, **98**, 2438, 2446 (1965); **99**, 1229, 1232 (1966); G. Maier and F. Seidler, *ibid.*, **99**, 1236 (1966).

[119] A. T. Balaban, M. Mocanu and Z. Simon, *Tetrahedron*, **20**, 119 (1964).

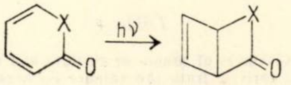
[120] M. Feldman and S. Winstein, *Tetrahedron Letters*, **1962**, 853.

excited state there is considerable charge-transfer. Nearly all reactions of pyrylium salts involve as a first step the α-addition of a nucleophile yielding *cis*-dienones XXIX. [121,122] The valence-tautomerism between α-pyrans and *cis*-dienones was evidenced by NMR spectroscopy. [123] β-Pyrones XXX or XXXII are mesoionic; Ullman [124] has shown that valence-tautomerism exists between them and cyclopentadienone oxides XXI, XXXIII. [125]



XXX XXXI XXXII XXXIII

2-Pyrone or N-methyl-2-pyridone valence-tautomerize photochemically to compounds similar to Dewar-benzene (XXXIV, X = O or NMe).[126]



XXXIV

IV. CONCLUSIONS

As shown in the preceding pages, the last years' harvest was very rich in the isolation of interesting valence-isomers and in the study of their interconversion. Undoubtedly the next years will bring about a much better understanding of their equilibria. The simplicity of thermodynamic relationships and the relatively easy measurement of the interconversion rates by physical methods will add substantially to the present knowledge of concerted cycloadditions. [55,127] It can be hoped that activation enthalpies and entropies will be easier to rationalize than for ordinary reactions, enabling one to obtain better data for changes in hybridization and steric strain. And perhaps a rigorous answer to the two graph-theory problems will be given. Surely, many new systems from tables 4 and 6 will be prepared in the near future.

[121] A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **9**, 251 (1961).

[122] K. Dimroth, *Angew. Chem.*, **72**, 331 (1960). K. Dimroth and K. H. Wolf, "Newer Methods in Preparative Organic Chemistry", vol. 3, Acad. Press, New York, 1964, p. 357; A. T. Balaban and C. Toma, *Tetrahedron* **22**, Suppl. 7, 1 (1966).

[123] E. N. Marvell, G. Caple, T. A. Gosnik and G. Zimmer, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 619 (1966).

[124] E. F. Ullman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3529 (1963); **86**, 5357 (1964); E. F. Ullman and J. E. Milks, *ibid*, **84**, 1315 (1962); **86**, 3814 (1964); E. F. Ullman and W. A. Henderson Jr., *ibid.*, **86**, 5050 (1964).

[125] J. M. Dunstan and P. Yates, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 505; A. Padwa and R. Hartman, *J.Amer. Chem. Soc.*, **88**, 1518 (1966).

[126] E. J. Corey and J. Streith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 950 (1964).

[127] R. H. Hoffmann and R. B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2046, 4388, 4389 (1965); R. B. Woodward and R. Hoffmann, *ibid.*, **87**, 2511 (1965); H. C. Longuet-Higgins and E. W. Abraham, *ibid.*, **85**, 2045 (1965); K. Fukui, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 2009; K. Fukui and H. Fujimoto, *ibid.*, **1966**, 251.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1117–1122 (1966)

SULFONAMIDES OF SOME 3-AMINO-PHENOTHIAZINES

C. BODEA, V. FĂRCĂŞAN and I. OPREAN

Institute of Chemistry
Academy of the Socialist Republic of Romania, Cluj

Received April 11, 1966

The preparation of some sulfonamides from 3-amino-phenothiazines is described. The hydrolysis product of 3-(4′-acetyl-amino-benzenesulfonyl)-amino-10-methyl-phenothiazine 5.5-dioxide (XII) is thoroughly examined.

It is well known that the N^1-substituted derivatives of 4-amino-benzene-sulfonamide, are the largest used in therapeutics. In the phenothiazine series only the 3-(4′-amino-benzenesulfonyl)amino-phenothiazine (I)[1] — difficult to obtain owing to the extreme instability of the 3-amino-phenothiazine — is mentioned as a sulfonamide of this kind. We consider the obtention of sulfonamides from the above mentioned type of 10-alkyl-phenothiazines and 5-oxidated phenothiazines justified both by the stability of the corresponding 3-aminoderivatives and by the fact that between the N-alkyl-phenothiazines there are substances with interesting biological properties, as for instance, the relatively recent establishment,[2] that 3-amino-10-alkyl-phenothiazine-5.5-dioxides were similar to chlorpromazine in their effect on the central nervous system.

In the present paper, the attempts to obtain sulfonamides by the condensation of some 3-amino-phenothiazines and 3-amino-phenothiazine-5.5-dioxides with 4-acetylamino-benzenesulfonylchloride (II), are described.

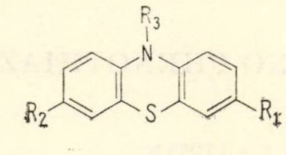
By reacting 3-amino-10-methyl-phenothiazine (III), 3-amino-7-chloro-10-methyl-phenothiazine (IV), 3-amino-phenothiazine-5.5-dioxide (V), 3-amino-7-chloro-phenothiazine-5.5-dioxide (VI) and 3-amino-10-

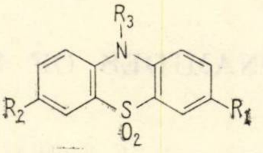
---

[1] G. W. Raiziss, L. W. Clemence and M. Freifelder, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63** 2739 (1941).

[2] L. Daleva, *Farmatsiya* (Sofia), **4**, 7 (1961) (via *Chem. Abstr.*, **56** 6612f (1962)).

methyl-phenothiazine-5.5-dioxide (VII), with II under the usual conditions, the VIII...XII N^4-acetylated sulfonamides are prepared.





I : $R_1 = A$*) ; $R_2 = R_3 = H$
III : $R_1 = NH_2 ; R_2 = H ; R_3 = CH_3$
IV : $R_1 = NH_2 ; R_2 = Cl ; R_3 = CH_3$
VIII : $R_1 = B$**) ; $R_2 = H ; R_3 = CH_3$
IX : $R_1 = B ; R_2 = Cl ; R_3 = CH_3$
XVII : $R_1 = NO_2 ; R_2 = Cl ; R_3 = CH_3$
XVIII : $R_1 = NHCOCH_3 ; R_2 = Cl ; R_3 = CH_3$
XXI : $R_1 = A ; R_2 = H ; R_3 = CH_3$

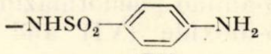
V : $R_1 = NH_2 ; R_2 = R_3 = H$
VI : $R_1 = NH_2 ; R_2 = Cl ; R_3 = H$
VII : $R_1 = NH_2 ; R_2 = H ; R_3 = CH_3$
X : $R_1 = B ; R_2 = R_3 = H$
XI : $R_1 = B ; R_2 = Cl ; R_3 = H$
XII : $R_1 = B ; R_2 = H ; R_3 = CH_3$
XIII : $R_1 = A ; R_2 = R_3 = H$
XIV : $R_1 = A ; R_2 = Cl ; R_3 = H$
XV : $R_1 = A ; R_2 = H ; R_3 = CH_3$
XVI : $R_1 = C$***) ; $R_2 = H ; R_3 = CH_3$
XIX : $R_1 = NO_2 ; R_2 = Cl ; R_3 = H$
XX : $R_1 = NO_2 ; R_2 = H ; R_3 = CH_3$.

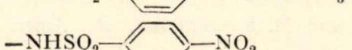
The sulfonamides X and XI — unsubstituted in the 10th-position — may be desacetylated without difficulty, by acidic hydrolysis. In the case of the substances VIII, IX and XII — methylated in the 10th-position, the products obtained by both acidic and basic hydrolysis exhibit behaviours that seem to indicate the presence of a mixture. The obtention of a mixture was not excluded taking into account that, in the conditions of the reaction, besides the removal of the acetylic group, breaking of the sulfonamidic bond would occur.

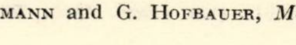
Taking into account that the sulfonamidic bond is more resistent to the action of the alkalis than of the acids — a fact also proved by D. Klamann's and G. Hofbauer's [3] works — and that the 5.5-dioxides are in general less sensitive to different chemical agents, we have examined thoroughly the behaviour of 3-(4'-acetylamino-benzenesulfonyl) amino-10-methyl-phenothiazine-5.5-dioxide (XII) by the basic hydrolysis.

Under the conditions described in the experimental part, we obtain from XII a well crystallized substance but without a sharp melting point. A change into a vitreous mass begins at ~ 110°.

Thin layer chromatography attests that the substance is a unitary product with a R_f distinctly different from that of the acetylated product (XII) or from the amine (VII), as shown in figure 1a. The complete desacetylation is evidenced by the comparison of the IR spectra of 3-(4'-acetylamino-benzenesulfonyl)amino-10-methyl-phenothiazine-5.5-dioxide (XII) with those of the hydrolysis product. The spectrum of XII contains

*) A =

$-NHSO_2-C_6H_4-NH_2$

**) B =

$-NHSO_2-C_6H_4-NH-COCH_3$

***) C =

$-NHSO_2-C_6H_4-NO_2$

---

[3] D. Klamann and G. Hofbauer, *Monatsh.*, **84**, 62 (1953).

the C = 0 (in amides) characteristic stretching vibration, at 1685 cm^{-1}, which is absent for the hydrolysis product. The identity of the substance obtained by the action of the natrium hydroxide on XII, with the 3-(4′-amino-benzenesulfonyl) amino-10-methyl-phenothiazine-5.5-dioxide (XV) was proved by the preparation of XV from 3-(4′-nitrobenzenesulfonyl) amino-10-methyl-phenothiazine-5.5-dioxide (XVI), which was reduced under conditions excluding the demethylation. The analytical data show that XV crystallizes with 1 mole solvent. This fact justifies the question whether or not the phenomenon observed by the melting point determination of 3-(4′-amino-benzenesulfonyl)-amino-10-methyl-phenothiazine-5.5-dioxide (XV) is caused by the loss of the crystallization solvent or by a more complex change in the substance. The thermogravimetrical data, presented in the next thermogram (fig. 2) indicate doubtless, that the heating results in the removal of 1 mole of methanol (the crystallization solvent).

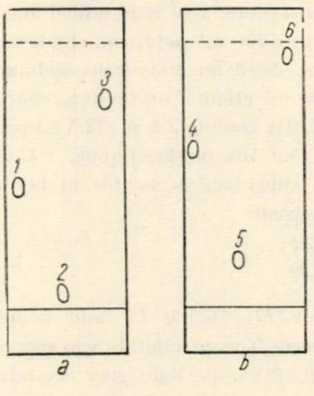


Fig. 1. — 1, Hydrolysis product of XII; 2, XII; 3, VII; 4, Hydrolysis product of VIII; 5, VIII; 6, III.

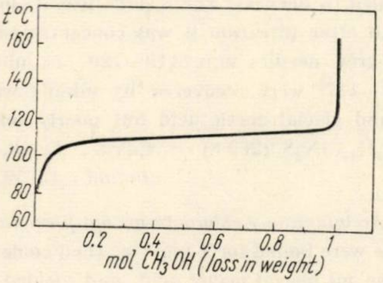


Fig. 2. — Thermogram of the compound XV.

3-(4′-Acetylamino-benzenesulfonyl) amino-10-methyl-phenothiazine (VIII) hydrolysed under the same conditions yielded a product, which, by thin layer chromatography, behaves like a pure substance with a R$_f$ clearly different from that of the acetylderivative (VIII) or that of the amine (III) (fig. 1b). In this case no crystalline product is obtained.

As concerns the properties of the prepared sulfonamides, the behaviour of the 3-(4′-acetylamino-benzenesulfonyl)amino-10-methyl-phenothiazine-5.5-dioxide (XII) against natrium and potassium hydroxide is worth mentioning, which indicates that the potassium salt of XII is practically insoluble in water, in contrast with the sodium one. The fact would be interesting for the analytical chemistry of alkaline metals.

The biological activity of the new substances is being tested.

EXPERIMENTAL [4]

3-Amino-7-chloro-10-methyl-phenothiazine (*IV*). To a suspension from 10 g XVII in 100 ml ethanol heated on a steam-bath, a hot solution of 30 g stannous chloride in 60 ml concentrated hydrochloric acid was cautiously added, and the heating continued under stirring for 5 hours. After cooling it was filtered and the precipitate washed with concentrated hydrochloric acid. The solid mass was twice extracted with boiling water (100 ml). In the filtered and still hot solution, 5—10 ml concentrated hydrochloric acid were added and allowed o cool. The white crystalline precipitate was suspended in 200 ml potassium hydroxide, and extracted several times with ether. The etheric solution, dried on anhydrous sodium sulfate was distilled to dryness. The residue was dissolved in 200 ml ethanol by boiling, charcoal was added and after filtration it was concentrated to 50 ml. By cooling 2.4 g (42.5%) precipitate as white-grey needles m.p. 119—120° is obtained. (From the mother-liquor, 1.4 g amine, m.p. 115—117° were recovered by adding water). The substance is soluble in hot ethanol, dioxan and glacial acetic acid but poorly soluble in benzene.

$C_{13}H_{11}ClN_2S$ (262.8) *Calcd.*: C, 59.41; H, 4.22;
Found: C, 59.71; H, 4.39.

3-Acetylamino-7-chloro-10-methyl-phenothiazine (*XVIII*). 0.5 g IV and 3 ml acetic anhydride were boiled for 1 minute, then cooled and filtered. The precipitate was recrystallized from some ml glacial acetic acid, and yielded 0.25 g (60.5%) white light-grey crystals of acetylderivative, m.p. 224—225°.

$C_{15}H_{13}ClN_2OS$ (304.8) *Calcd.*: S, 10.52;
Found. S, 10.43.

3-Amino-7-chloro-phenothiazine-5.5-dioxide (*VI*). 6 g XIX, 9.5 g tin sheats, 44 ml water and 66 ml concentrated hydrochloric acid were boiled under stirring for 2 hours (abundant foam !). After cooling the product was filtered and twice extracted by boiling for 15 minutes with 1000 ml water and then filtered. To the solution 30% sodium hydroxide is added up to a strong alkaline reaction. The precipitate, 2.15 g (39.6%) was recrystallized from 100 ml methanol, in the presence of charcoal. 0.9 g Pure product were obtained, as light yellow prismes, m.p. 282—283°.

$C_{12}H_9ClN_2O_2S$ (280.6) *Calcd.*: C, 51.36; H, 3.23; N, 9.98;
Found: C. 51.57; H, 3.51; N, 10.26.

3-Amino-10-methyl-phenothiazine-5.5-dioxide (*VII*). To a mixture of 7 g XX, 2 g calcium chloride in 10 ml water and 500 ml ethanol, boiling on the steam-bath, 40 g iron dust, were stepwise added during 15 hours. After filtration the ethanol was evaporated to dryness. The residue was dissolved in 10% HCl, filtered and from the solution, the crude product precipitated with 15% sodium hydroxide. This was dissolved on boiling in 500 ml ethanol, the solution concentrated at 200 ml and cooled when it precipitates 3.2 g (51%) pure substance, m.p. 241—242°. The m.p. of the product is 20° higher than the one reported in literature. [5]

$C_{13}H_{12}N_2O_2S$ (260.3) *Calcd.*: C, 59.98; H, 4.65; N, 10.77;
Found: C, 60.25; H, 4.90; N, 11.20.

3-(4'-Acetylamino-benzenesulfonyl)amino-phenothiazine-5.5-dioxide (*X*). 0.35 g V were dissolved in 10 ml warm dioxane. After cooling a solution of 0.35 g II in 10 ml dioxane and 3.5 ml pyridine were added, and allowed to stand, at room temperature, for several hours. Then the mixture was poured in 500 ml water, the precipitate filtered, dissolved in 5% natrium hydroxide and precipitated with 5% hydrochloric acid. 0.6 g (95%) Sulfonamide were thus obtained. After recrystallization from] a little quantity of nitrobenzene, the pure substance (long plates) melts at 287–288°. X is soluble in ethanol but not in amylic alcohol or xylene.

---

[4] The melting points were determined in capillaries and are uncorrected.

[5] D. S. Antonov and E. Karakasheva, *Bull. Inst. Chim. Acad. Bulg. Sci.*, **2**, 113 (1953).

$C_{20}H_{17}N_3O_5S_2$ (443.5) *Calcd.* : C, 54.16 ; H, 3.86 ; N, 9.48 ;
Found : C, 54.26 ; H, 4.07 ; N, 9.61.

3-(4'-Amino-benzenesulfonyl)amino-phenothiazine-5.5-dioxide (*XIII*). 0.35 g X were suspended in 20 ml concentrated hydrochloric acid and 20 ml water, then boiled during 1 hour while a clear solution was obtained. After cooling acicular crystals precipitate. To the suspension diluted ammonia was added to a weak alkalinity and then filtered. Recrystallization from ethanol afforded white plates, m.p. 256–257°.

$C_{18}H_{15}N_3O_4S_2$ (401.5) *Calcd.* : C, 53.85 ; H, 3.76 ; N, 10.47 ;
Found : C, 53.57 ; H, 3,72 ; N, 10.58.

3-(4'-Acetylamino-benzenesulfonyl)amino-7-chloro-phenothiazine-5.5-dioxide (*XI*). From 0.8 g VI, under the conditions given by the preparation of X, 1.15 g (84.5%) crude sulfonamide were obtained. After recrystallization from nitrobenzene, the substance melts at 284–285° (with previous softening).

3-(*4'-Amino-benzenesulfonyl)amino-7-chloro-phenothiazine-5.5-dioxide* (*XIV*). XIV was prepared under the conditions given for the obtention of XIII. The crude product was dissolved in hot ethanol, boiled with charcoal, filtered and precipitated with water. From 0.9 g XI, 0.3 g (36.6%) XIV were obtained. The pure substance, pale-creme needles, m.p. 273–274°, is soluble in glacial acetic acid, methanol and ethanol, but insoluble in xylene.

$C_{18}H_{14}ClN_3O_4S_2$ (435.7) *Calcd.* : C, 49.57 ; H, 3.24 ; S, 14.72 ;
Found : C, 49,52 ; H, 3.42 ; S, 14.60.

3-(4'-Acetylamino-benzenesulfonyl) amino-10-methyl-phenothiazine-5.5-dioxide (*XII*). From 2 g VII dissolved in dioxane-pyridine (5 : 1) and II dissolved in pyridine, under the conditions given for X, 3 g (86%) crude XII were obtained. The crude product was recrystallized from 150 ml aqueous dimethylformamide (1 : 2) in order to yield light-brown cubical crystalls, m. p. 263–264°. The substance is soluble in sodium hydroxide but not in potassium hydroxide.

$C_{21}H_{19}N_3O_5S_2$ (457.5) *Calcd.* : C, 55.13 ; H, 4.18 ; N, 9.19 ;
Found : C, 55.74 ; H, 4.40 ; N, 9.15.

IR spectrum ν_{CO} 1685 cm^{-1}.

3-(*4'-Nitro-benzenesulfonyl*) *amino-10-methyl-phenothiazine-5.5-dioxide* (XVI). 1 g VII, 1 g 4-nitro-benzenesulfonyl-chloride in 5 ml anhydrous pyridine, were warmed on the steambath during 1 hour, and then poured into 200 ml water. At the beginning it deposits a gradually hardening glue, which was filtered and washed with diluted hydrochloric acid. After two recrystallizations from 20 ml glacial acetic acid, 0.8 g (46.5%) pure substance was obtained, m.p. 238–239°.

$C_{19}H_{15}N_3O_6S_2$ (445.5) *Calcd.* : C, 51.22 ; H, 3.40 ; N, 9.43 ;
Found : C, 51.44 ; H, 3.54 ; N, 9.37.

3-(4'-Amino-benzenesulfonyl) amino-10-methyl-phenothiazine-5.5-dioxide (*XV*). a) 0.8 g XII dissolved in 40 ml 5% sodium hydroxide were boiled during 1 hour. After cooling 5% hydrochloric acid was added until weak acid reaction. It precipitates 0.7 g hydrolysis product. This was dissolved in 100 ml boiling methanol then concentrated to 25 ml. On cooling, 0.25 g (32%) crystalline XV, as long light-pink plates, were obtained. The substance has not a sharp m.p. At about 110° it begins to lose the crystallization solvent, giving a vitreous mass. (See fig. 2).

$C_{19}H_{17}N_3O_4S_2.CH_4O$ (447.5) *Calcd.* : N, 9,36 ; S, 14.33 ;
Found : N, 9.78 ; S, 14.35.

b) To a mixture of 0.5 g XVI, 0.2 g calcium chloride in 2 ml water and 100 ml ethanol, 8 g iron dust were stepwise added during 24 hours. Then it was concentrated to 25 ml, filtered and precipitated with water. The crude product, 0.25 g (50%) was dissolved in 50 ml methanol, and concentrated to 20 ml. After cooling 0.15 g pure product was obtained. The properties and IR spectrum are identical with those of the product obtained above.

$C_{19}H_{17}N_3O_4S_2.CH_4O$ (447.5) *Calcd.* : N, 9.36 ; S, 14.33 ;
Found : N, 9.48 ; S, 14.44.

3-(4′-Acetylamino-benzenesulfonyl)amino-10-methyl-phenothiazine (*VIII*). 0.2 g III, 0.2 g II in 5 ml anhidrous pyridine, were boiled on the steam bath during 1 hour, and then poured into 400 ml water. After filtering the precipitate, was dried and recrystalized from 2 ml nitrobenzene to which 40 ml toluene were added. The pure product, 0.2 g (54%) grey crystals, melts at 209–210°. It is soluble in alkalis, nitrobenzene, glacial acetic acid and ethanol, poorly soluble in xylene, and warm benzene, insoluble in ether and carbontetrachloride.

$C_{21}H_{19}N_3O_3S_2$ (425.5) *Calcd.* : C, 59.27 ; H, 4.50 ; N, 9.88 ;
Found : C, 59.52 ; H, 4.82 ; N, 9.58.

3-(4-Amino-benzenesulfonyl)amino-10-methyl-phenothiazine (*XXI*). 0.8 g VIII were boiled during 4 hours with 40 ml 5% sodium hydroxide, then 100 ml water added and filtered. With 5% hydrochloric acid, 0.7 g (97%) XXI were precipitated. In order to purify the product the dissolution in 5% sodium hydroxide and precipitation with 5% hydrochloric acid was repeated. The substance has no m.p. (under 100° it begins to soften). It is soluble in methanol, ethanol, chloroform, dimethylformamide, and insoluble in benzene, ether and carbontetrachloride.

$C_{19}H_{17}N_3O_2S_2$ (383.5) *Calcd.* : S, 16.72 ;
Found : S, 16.27.

3-(4′-Acetylamino-benzenesulfonyl) amino-7-chloro-10-methyl-phenothiazine (*IX*). Starting from 0.5 g IV under the conditions given for X, IX was obtained. The crude product was dissolved in 100 ml boiling ethanol, then concentrated to 15 ml. After cooling 0.3 g (34.5%) pure substance precipitate as light-grey crystals, m.p. 221–222°. IX is soluble in diluted potassium hydroxide, nitrobenzene, glacial acetic acid and warm ethanol, but not in benzene and toluene.

$C_{21}H_{18}ClN_3O_3S$ (460.0) *Calcd.* : C, 54.83 ; H, 3.94 ;
Found : C, 55.05 ; H, 4.15.

Instruments. The chromatographies were performed on Silicagel G, developed with anhydric ether, and the substances identified by bromine vapours.

For the recording of IR spectra, a double beam spectrophotometer Carl Zeiss Jena type UR–10 was used ; the substances were prepared as KBr pellets.

Acknowledgement. The authors are indebted to Mrs. M. Prodan, who led the microanalytical determinations, and to E. Hamburg for recording IR spectra.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1123–1126 (1966)

PARTIALSYNTHESEN VON DEHYDRO-CAROTINOIDEN. V

DEHYDRO-CAROTINOIDE AUS γ-CAROTIN UND RUBIXANTHINPALMITAT

CORNEL BODEA, GAVRIL NEAMŢU und VIRGIL TĂMAŞ

vom Lehrstuhl für Chemie und Biochemie der Landwirtschaftlichen Hochschule Cluj

Eingegangen am 18. April 1966

Durch Einwirkung von N, N′-Dichlorharnstoff auf γ-Carotin in Chloroformlösung werden Torulin- und Dehydro-γ-carotin erhalten; letzteres stellt ein neues Carotinoid dar. Unter denselben Bedingungen erhält man aus Rubixanthin (als Palmitinsäureester) Celaxanthin.

In vorangegangenen Arbeiten über Partialsynthesen von Dehydrocarotinoiden wurden die Halbsynthesen einiger Dehydro-carotinoide mit normalem und retro-polyenischem System, durch Einwirkung von Chlorderivaten mit beweglichem Chlor auf β-Carotin,[1] Zeaxanthin,[2] Physalien,[2] Lykopin,[3] δ-Carotin und Kryptoxanthin,[4] beschrieben. Auf Grund der relativ hohen Ausbeuten mit denen auf dieser Weise Dehydrocarotinoide erhalten werden können, ergibt sich, daß N,N′-Dichlorharnstoff ein Reagens darstellt, das mit besserem Erfolg als Bromsuccinimid[5–8] angewendet werden kann um Dehydro-carotinoide vom Typus des β-Carotins und Lykopins zu erhalten.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Halbsynthesen von Dehydro-carotinoiden, wurden die Produkte untersucht, die sich durch Einwirkung von N, N′-Dichlorharnstoff auf einige natürliche Carotinoide vom Typus des γ-Carotins und zwar auf γ-Carotin und Rubixanthinpalmitat ergeben.

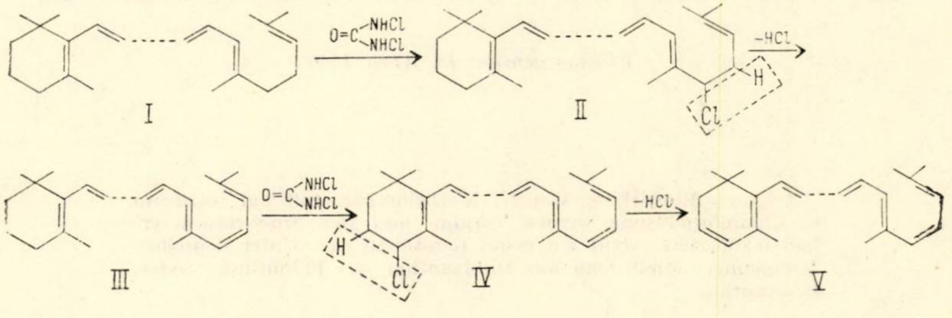
In der Natur finden sich einige kohlenwasserstoff- und sauerstoffhaltige Dehydro-carotinoide die sich vom γ-Carotin ableiten. So wurden in *Torula rubra* das unter dem Namen Torulin bekannte 3′, 4′-Dehydro-γ-carotin gefunden,[9] und in den Früchten von *Celastrus scandens* und *C. flacellaris* 3-Hydroxy-3', 4'-dehydro-γ-carotin (Celaxanthin).[10]

---

[1] C. Bodea, V. Tămaş und G. Neamţu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 359 (1964).
[2] C. Bodea, V. Tămaş und G. Neamţu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 839 (1964).
[3] C. Bodea, V. Tămaş und G. Neamţu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 893 (1965).
[4] C. Bodea, V. Tămaş und G. Neamţu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 739 (1966).
[5] G. Karmakar und L. Zechmeister, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 55 (1955).
[6] L. Wallcave und L. Zechmeister, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4493 (1955).
[7] R. Entschel und P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 402 (1958).
[8] P. Karrer und J. Rutschmann, *Helv. Chim. Acta*, **28**, 593 (1945).

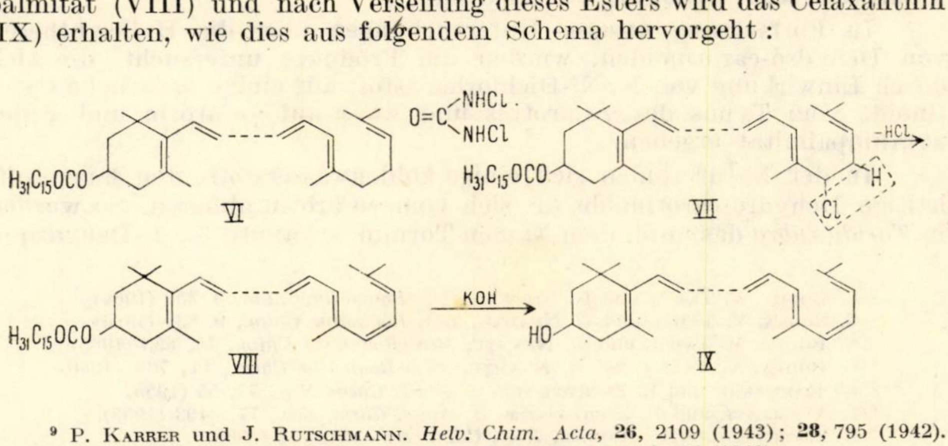
Durch Einwirkung von N, N'-Dichlorharnstoff auf γ-Carotin (I) in äthanolfreier Chloroformlösung bilden sich zwei kohlenwasserstoffhaltige Dehydro-carotinoide und zwar Torulin (III) und 3, 4-Dehydro-torulin (3, 4, 3', 4'-Bisdehydro-γ-carotin) (V). Letzteres stellt ein neues Carotinoid dar.

Die Bildung dieser Carotinoide erfolgt nach einem in vorangegangenen Arbeiten[1-4] besprochenen Mechanismus, der im vorliegenden Falle schematisch folgendermaßen dargestellt werden kann:



Wie ersichtlich, findet in der ersten Reaktionsphase eine Chlorierung unter Bildung eines nicht isolierbaren Chlorderivates (II) statt, in welchem das Chloratom in allylischer Stellung auf dem pseudoiononischen System haftet; durch Abspaltung von HCl aus diesem Chlorderivat bildet sich Torulin (III). In der zweiten Reaktionsphase findet die Chlorierung des Torulins mit Bildung eines ebenfalls unisolierbaren Chlorderivates (IV) statt, das nach Abspaltung von HCl zum Haupt- und Endprodukt der Reaktion und zwar zum 3,4-Dehydro-torulin (V) führt.

Bei Einwirkung des N, N'-Dichlorharnstoffes auf Rubixanthinpalmitat ergibt sich unter denselben Reaktionsbedingungen Celaxanthinpalmitat (VIII) und nach Verseifung dieses Esters wird das Celaxanthin (IX) erhalten, wie dies aus folgendem Schema hervorgeht:



---

[9] P. Karrer und J. Rutschmann. *Helv. Chim. Acta*, **26**, 2109 (1943); **28**, 795 (1942).

[10] A. L. Le Rosen und L. Zechmeister., *Arch. Biochem.*, **1**, 17 (1942).

Die Identifizierung der erhaltenen Dehydro-carotinoide erfolgte auf Grund der Absorptionsspektren in der Gegend des „Cis-peaks" und im sichtbaren Teil, als auch durch das epi- oder hypophasische Verhalten in Hexan — 95-proz. Methanol.

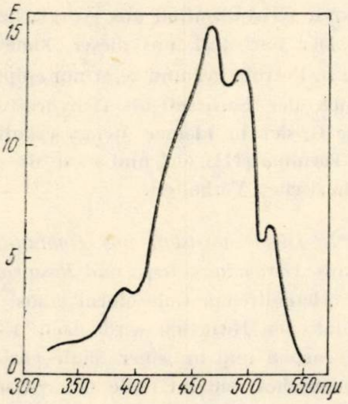


Abb. 1. — Absorptionsspektrum des 3,4-Dehydrotorulins (in Petroläther).

EXPERIMENTELLER TEIL

1. *Einwirkung von N, N'-Dichlorharnstoff auf γ-Carotin.* Zu 22 mg natürlichem (aus *Calendula officinalis* isoliert) in 15 ml äthanolfreiem Chloroform aufgelöstem δ-Carotin werden 5,3 mg N, N'-Dichlorharnstoff zugesetzt. Es tritt eine allmähliche Farbvertiefung ein. Nach 12—13 Minuten werden 150 ml Petroläther zugesetzt und an einer Säule aus MgO + feiner Sand (im Gewichtsverhältnis von 1 : 2) chromatographiert. Entwickelt wird mit einem Gemisch von Petroläther-Aceton in dem das Verhältnis von Aceton bis zu 3% erhöht wird. Das erhaltene Chromatogramm (40×5 cm) ist in Tabelle 1 wiedergegeben (von oben nach unten).

Tabelle 1

Chromatogramm der aus γ-Carotin erhaltenen Carotinoidfarbstoffe

Zone (in cm)	Farbe	Carotinoid	Absorptionsmaxima in Petroläther (mμ)	Verteilung in Methanol 95%
A 2,5	ziegelrot	Abbauprodukte	484, 454	40%
B 1	rötlichviolett	3,4-Dehydro-torulin	525, 488, 458	—
C 0,4	hellviolett	Torulin	514, 478, 453	—
1	Interzone			
D 1,5	orangegelb	nicht identifiziert	470, 442	—
1,5	Interzone			
E 2,5	orange	γ-Carotin	490, 456	—
3,5	Interzone			
F 2	gelb	nicht identifiziert	482, 452	—

Die Farbstoffe werden mechanisch aus der Säule getrennt, mit einem Gemisch aus Petroläther und 3–5% Äthanol eluiert, zwecks Entfernung des Äthanols gewaschen, über Na_2SO_4 sic getrocknet und hierauf rechromatographiert.

Aus Zone B werden durch Kristallisation aus Äthyläther 3,5 mg (19 proz. Ausbeute) rotviolette Kristalle erhalten. Der Farbstoff aus dieser Zone weist folgende Absorptionsmaxima auf : 525, 488, 458 mμ in Petroläther und zeigt nur epiphasische Verteilung. Auf Grund dieser Eigenschaften erwies sich der Farbstoff als Dehydro-torulin (V).

Der Farbstoff auf Zone C, der in kleiner Menge erhalten wurde (4 proz. Ausbeute), weist alle Eigenschaften des Torulins (III) auf und zwar die Absorptionsmaxima ;514, 478, 453 mμ und vollständig epiphasisches Verhalten.

2. *Einwirkung von N, N′-Dichlorharnstoff auf Rubixanthinpalmitat* (*VII*). Es wurde mit Rubixanthinpalmitat, das aus *Astragalus peterfii* und *Rosa canina* isoliert wurde, gearbeitet. 52 mg VII werden in 15 ml äthanolfreiem Chloroform gelöst und 5 mg frisch dargestellter N, N′-Dichlorharnstoff zugesetzt. Die Reaktion wird nach 13 Minuten durch Verdünnung mit 150 ml Petroläther unterbrochen und an einer Säule chromatographiert, unter Verwendung desselben Adsorbantengemisches wie im Falle des γ-Carotins. Das zur Trennung der Farbstoffe gebrauchte Entwicklungsgemisch bestand aus Petroläther, dem 5% Benzol und 3% Aceton zugesetzt werden. Die erhaltenen Farbstoffe sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

Chromatogramm der aus Rubixanthinpalmitat erhaltenen Carotinoidfarbstoffe

Zone (in cm)	Farbe	Carotinoid	Absorptionsmaxima in Petroläther (mμ)	Verteilung in Methanol 95%
2,8	ziegelrot	Abbauprodukte	484, 452	50%
A 0,6	rötlichviolett	Celaxanthinpalmitat	516, 481, 453	—
0,5	Interzone			
B 1,6	gelblich-orange	nicht identifiziert	480, 448	—
0,6	Interzone			
C 1,8	orange	Rubixanthinpalmitat	490,460	—
3	Interzone			
D 1,5	gelb	nicht identifiziert	470, 442	—

Das Hauptreaktionsprodukt ist das Celaxanthinpalmitat, das nach Verseifung mit 10 proz. äthanolischem KOH in Celaxanthin umgewandelt wird. Die Ausbeute mit der dieses Carotinoid erhalten wird beträgt 8%.

Die Identifizierung dieses Farbstoffes erfolgte durch die Absorptionsmaxima : 516, 481, 453 mμ und auf Grund der Lage in der Säule im Vergleich zum Rubixanthinpalmitat, dem gegenüber es höher gelegen ist.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1127 – 1134 (1966)

NOUVEAUX POLYMÈRES OBTENUS PAR POLYHÉTÉROCYCLISATION, POLY-1,2,4,5-TÉTRAZINES ET POLY-1,2,4-TRIAZOLES

L. STOICESCU-CRIVĂŢ, ELENA MĂNTĂLUŢĂ, GABRIELA NEAMŢU
et I. ZUGRĂVESCU

Institut de Chimie Macromoléculaire « P. Poni »
Académie de la République Socialiste de Roumanie, filiale de Jassy

Reçu le 29 avril 1966

On a préparé des poly-1,2,4,5-tétrazines par la réaction de la hydrazine anhydre sur des diiminoéthylesters aromatiques. Les poly-1,2-dihydro-1,2,4,5-tétrazines peuvent être isomérisées en poly-4-amino-1,2,4-triazoles. On étudie la structure et les propriétés de ces polymères.

INTRODUCTION

Un grand nombre de publications des dernières années, du domaine des macromolécules, sont consacrées aux recherches concernant la stabilité thermique des polymères. On a constaté que les polymères, contenant comme unités des structures aromatiques ont des températures de décomposition très élevées ; de même l'introduction d'un hétéroatome n'affecte pas la stabilité d'un ensemble cyclique conjugué. [1]

Récemment on a obtenu des films et des fibres thermostables de polybenzimidazoles, [2] poly-1, 3, 4-oxadiazoles [3] polyquinoxalines. [4] Ces études ont montré que les polyhétérocycles, obtenus dans la plupart des cas par une réaction de polyhétérocyclisation, sont doués d'une grande stabilité thermique.

En partant de ces considérations, il nous a paru intéressant d'étudier la possibilité d'obtenir de nouveaux composés macromoléculaires polyhétérocycles de type polytétrazines et polytriazoles, présentant des propriétés thermostables et susceptibles d'être transformés en d'autres polyhétérocycles.

---

[1] C. S. Marvel, *Chimica e Industria*, **46**, 727 (1964).

[2] H. Vogel et C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **50**, 511 (1961) ; *J. Polymer Sci.*, **A1**, 1531 (1963).

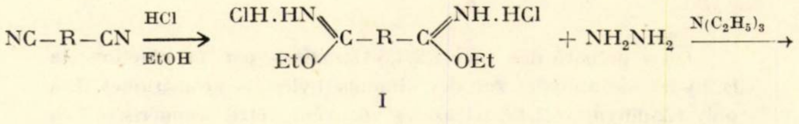
[3] A. H. Frazer et F. T. Wallenberger, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1171 (1964).

[4] J. K. Stille, J. R. Williamson et F. E. Arnold, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 1013 (1965),

SYNTHÈSES

Une méthode classique, aisée et rapide, qui conduit au cycle tétrazinique est la condensation des iminoesters avec la hydrazine.[5] Cette réaction a été utilisée, les dernières années, pour la synthèse de différents dérivés de la tétrazine.[6-9]

Nous avons donc mis à profit les qualités de cette réaction et préparé une série de polytétrazines, en adaptant aux produits bis fonctionnels un procédé de R. H. Wiley,[10] mentionné dans la littérature pour les monohétérocycles. Dans ce but nous avons pris comme substances de départ les dinitriles et nous avons obtenu les poly-1,2-dihydro-1,2,4,5-tétrazines II, via diiminoesters I. Par la déshydrogénation des polydihydrotétrazines on arrive aux polytétrazines III. Notons que les polydihydrotétrazines, par une contraction du cycle, conduisent aux poly-4-amino-1,2,4-polytriazoles IV. Le schéma suivant résume les principales synthèses décrites dans ce travail :



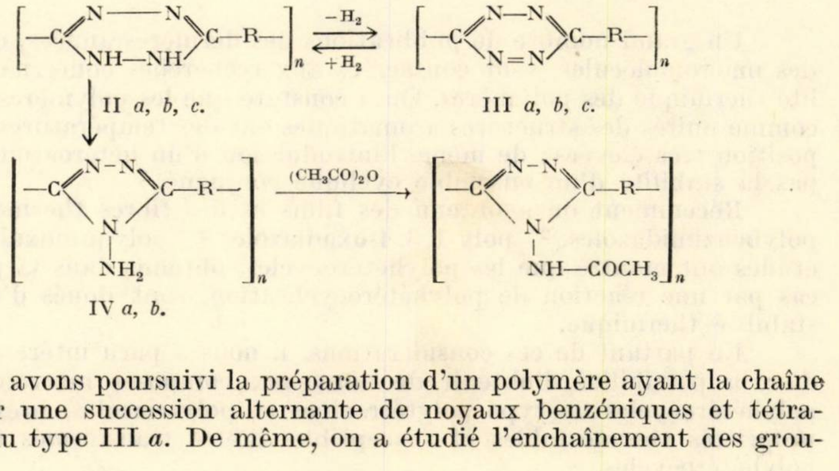
$$NC-R-CN \xrightarrow[EtOH]{HCl} \overset{ClH.HN}{\underset{EtO}{}}\!\!>C-R-C<\!\!\overset{NH.HCl}{\underset{OEt}{}} + NH_2NH_2 \xrightarrow{N(C_2H_5)_3}$$

I

(*a*) R = $-C_6H_4-$

(*b*) R = $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$

(*c*) R = $-C_6H_4-CH_2-CH_2-C_6H_4-$



Nous avons poursuivi la préparation d'un polymère ayant la chaîne formée par une succession alternante de noyaux benzéniques et tétraziniques, du type III *a*. De même, on a étudié l'enchaînement des groupements $-CH_2-$ et $-CH_2CH_2-$ entre les cycles pour aboutir à des polymères élastiques, plus solubles, capables de former éventuellement des films ou des fibres. On a constaté déjà que, par l'interruption de la conjugaison de la chaîne, le polymère devient moins rigide et susceptible d'applications pratiques. [11]

---

[5] A. Pinner, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **26**, 2128 (1893) ; **27**, 984 (1894).

[6] W. Oberhummer, *Monatsh.*, **63**, 285 (1933).

[7] C. H. Lin et J. Horwitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 427 (1954).

[8] H. Marcus et A. J. Remanick, *J. Org. Chem.*, **28**, 2372 (1963).

[9] D. D. Libmann et R. Slack, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 2253.

[10] R. H. Wiley, C. H. Jarboe et F. N. Hayes, *J. Org. Chem.*, **22**, 835 (1957).

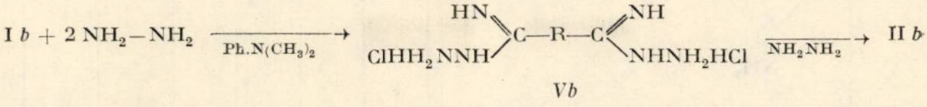
DISCUSSIONS

La polycondensation des bis-iminoesters I avec la hydrazine présente différents aspects, en fonction du rapport des réactants et des conditions expérimentales. Pour l'étude de cette réaction on a choisi le bis-iminoester du *p*-xylylène, en raison de la solubilité plus grande des polymères que l'on obtient.

En prenant 4 moles de hydrazine anhydre pour une mole I dans l'éthanol absolu et la triéthylamine catalyseur, on obtient comme produit principal la poly-(1,2-dihydro-sym.-tétrazine) II*b* que l'on sépare de la solution comme un produit faiblement coloré en rose, et qui est facilement oxydé par l'air, avec changement de couleur. Le polymère II *b* se comporte de façon très analogue aux dérivés simples de la dihydrotétrazine connus. Il ne peut pas être analysé à cause de son instabilité. Pour identifier le produit II *b* on a utilisé les réactions caractéristiques des dihydrotétrazines simples. L'oxydation avec le nitrite de sodium et l'acide acétique conduit à la polytétrazine III *b*, de couleur rouge intense et dont la structure a été établie par les analyses élémentaire et spectrale. La réaction est réversible : la polytétrazine III *b* réduite avec du zinc/acide acétique est décolorée en passant en II *b*. Cette dernière, chauffée avec de l'acide chlorhydrique subit une contraction du cycle et forme le poly-4-amino-1,2,4-triazole IV *b*. Cette réaction est connue pour les dérivés monohétérocycles. [12]

Les polytriazoles IV sont des produits stables et leurs constitutions ont été vérifiées par analyse élémentaire et par leurs spectres IR. La présence du groupement amino a été établie par l'acétylation.

Si l'on fait agir 1 mole I *b* avec 2 moles hydrazine, catalyseur $N(C_2H_5)_3$, on obtient la même polytétrazine III *b*, avec une viscosité inhérente plus faible (tableau I). La même réaction en présence d'un catalyseur moins basique, la $C_6H_5-N(CH_3)_2$, sous courant d'azote, fournit une diamidrazone V qui est probablement le produit principal de la réaction. La diamidrazone V en excès de hydrazine forme la poly-1, 2-dihydrotétrazine II *b*.



Vb

Notons que les mêmes polymères IV peuvent être préparés en utilisant une autre voie décrite dans la littérature [13] pour les produits

---

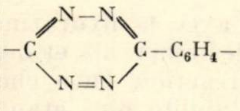
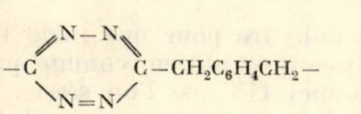
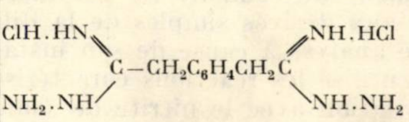
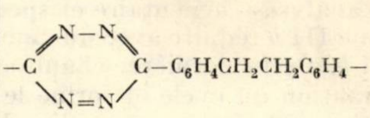
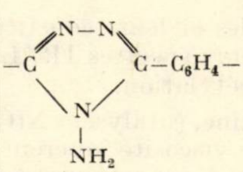
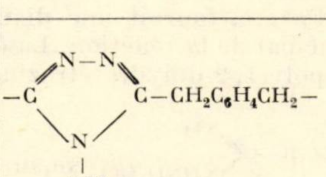
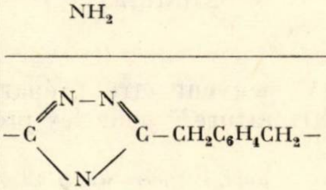
[11] J. M. Lancaster, B. A. Wright et W.W. Wright, *J. appl. Polymer Sci.*, **9**, 1955 (1965).

[12] C. Bülow, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **42**, 1992 (1909).

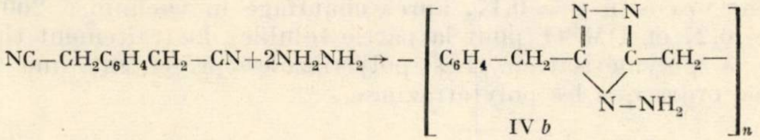
[13] K. T. Potts, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 3461.

Tableau 1

Analyses des polytétrazines et polytriazoles

N°	Polymères	Rapp. mol. 1/NH_2NH_2	Analyses C calculé	Analyses C trouvé	Analyses H calculé	Analyses H trouvé	Analyses N calculé	Analyses N trouvé
III *a*		1/4	61,50	62,80	2,56	3,00	35,89	34,58
III *b*		1/4	65,20	65,38	4,34	3,69		
V	 $ClH.HN{=}C(NH_2.NH)-CH_2C_6H_4CH_2C({=}NH.HCl)NH.NH_2$	1/2					28,60	28,30
III *c*		1/4	73,82	73,49	4,66	4,65	21,52	20,80
IV *a*			60,77	61,17	3,80	3,71		
IV *b*			64,43	63,53	5,41	5,76		
IV *b*			63,14	63,58	5,29	5,49		

monofonctionnels : la polycondensation par fusion du 1,4-dicyanoxylylène avec la hydrazine :



IV b

Caractérisation des polymères. Les poly-3,6-aryl-1,2-dihydro-1,2, 4,5-tétrazines II sont des poudres faiblement colorées en jaune rose, qui en présence de l'air subissent une oxydation partielle. Leurs solutions dans le DMSO prennent au bout de quelques minutes une coloration rouge intense ; l'oxydation est complète par traitement de leurs solutions dans l'acide acétique avec le nitrite de sodium. On obtient des polytétrazines III rouges, dont les spectres présentent un maximum d'absorption proéminent dans la région 520—530 mμ, caractéristique pour le cycle tétrazinique. [14]

Par réduction avec du Zn/HCl on peut régénérer les polydihydrotétrazines II, lesquelles, par chauffage dans une solution d'acide chlorhydrique, s'isomérisent en poly-4-amino-1,2,4-triazoles IV.

Tous les polymères synthétisés sont insolubles dans les solvants organiques usuels, et difficilement solubles dans le DMSO, *méta*-crésol et acide sulfurique. La solubilité est maximum pour les produits de la série *b*, contenant dans la chaîne macromoléculaire des unités aromatiques reliées avec des groupements $-CH_2-$ et minimum pour les polymères de la série *a*, entièrement aromatiques. Les polymères III*b* et IV*b* forment des pellicules d'une solution de DMSO.

Spectres IR. On a comparé les spectres IR des polytétrazines III synthétisées, avec le spectre de la 3,6-diphényltétrazine pris comme motif. Dans les spectres IR des polytétrazines III apparaissent des maxima d'absorption dans un domaine restreint situé dans la région 1380—1390 cm^{-1}, attribuables aux tétrazines et qui sont absents chez les dihydrotétrazines II.

Une autre bande dans la région 920—925 cm^{-1} est présente d'une manière constante dans les spectres des produits III. Une bande similaire est attribuée pour l'azobenzène à 920 cm^{-1} et qui manque chez le hydrazobenzène. [10]

Les polymères III *b* et III *c* possèdent la fréquence attribuable aux groupements $-CH_2-$, dans la région 2800—2950 cm^{-1} et qui disparaît dans le spectre du III *a* complètement aromatique.

Le spectre IR du polytriazole IV *b* comporte deux raies à 3150—3270 cm^{-1} pour le NH et NH_2. Dans le spectre du dérivé acétylé, la bande à 3270 cm^{-1} tend à disparaître et on trouve un nouvel pic à 1730 cm^{-1} qui est attribué au carbonyle.

Les polymères du type III et IV ont été soumis à un traitement thermique à 200°. On peut constater par l'examen des spectres infrarouges que ce traitement n'altère pas les polymères, mais les rend plus insolubles, tandis que la viscosité est plus grande. Ainsi le polymère III*b*, qui présente une viscosité $\mu = 0{,}17$, après chauffage in vacuum à 200°, a une viscosité 0,27 en DMSO (pour la partie soluble). Le traitement thermique achève la polymérisation. Les polytriazoles présentent une viscosité du même ordre que les polytétrazines.

---

[14] E. Müller, *J. Prakt. Chem.*, **102**, 136 (1921) ; *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **48**, 1632 (1915).

Thermostabilité. Nous avons étudié la stabilité thermique des polymères en présence de l'air. Nous avons enregistré le poids en fonction de la température pour une montée programmée à 18°/min. (fig. 1). On remarque que la température de début de décomposition est voisine de 300° pour tous les polymères étudiés et au-delà de 400° la vitesse de décomposition devient plus grande (tableau 2).

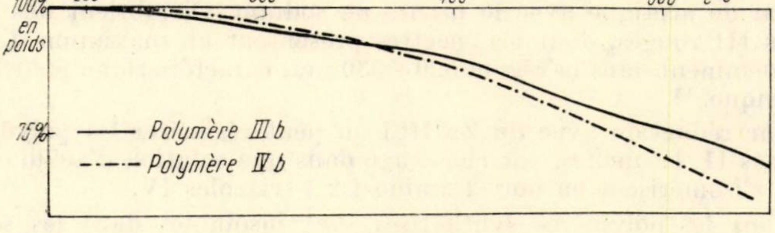


Fig. 1. — Stabilité thermique.

Tableau 2

Caractéristiques et spectres infrarouges des polytétrazines et polytriazoles

N°	Fusion °C	Visc. inh. 20°C, 1 %	Spectres infrarouges (K. Br) cm^{-1}	A.T.G. perte totale de poids 300°	A.T.G. perte totale de poids 400°
III*a*	>340°	0,27	910–925 ; 1 380–1 390	8,64 %	28 %
III*b*	>340°	0,17 0,27	913–925 ; 1 380–1 390 2 800–2 950	3,11 %	10 %
III*c*	>340°	0,18	913–920 ; 1 390–1 395 2 900		
IV*a*	>340°	0,25	3 150–3 250		
IV*b*	>340°	0,17	2 900 ; 3 150–3 250	2,22 %	11 %
IV*b* *)	>340°	0,17	3 150 ; 1 730	5,5 %	16,8 %

*) acétylé

Des films peuvent être coulés à partir de solutions dans le DMSO des polymères synthétisés. En chauffant les films coulés, sous pression réduite à 200°, ils adhèrent à la glace et deviennent durs et insolubles.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1,4-Dicyanbenzène préparé d'après.[15] 4,4'-dicyandibenzil préparé à partir de la diamine correspondante par une réaction Sandmeyer.[16] 1,4-Dicyanxylylène et les diiminoesters préparés selon les indications de N. Yoda.[17]

Polycondensation des diiminoesters I avec la hydrazine

1. *Poly-(3,6-*p*-phénylène 1,2-dihydro-sym.-tétrazine) IIa.* Dans un ballon de 250 ml à deux tubulures, surmonté d'un réfrigérant, équipé d'un agitateur mécanique, maintenu à 0°, on dissout 2 g (0,06 mole) hydrazine et 40 ml diméthylaniline, fraîchement distillée, dans 100 ml éthanol anhydre. On ajoute 7,3 g (0,025 mole) I *a*. On maintient encore une heure à 0° et on porte à l'ébullition, au bain-marie, pendant 3 heures. On filtre après 24 heures, on lave à l'eau, éthanol, éther. On recueille 4,60 g poudre jaune après séchage à 80° sous 5 mm Hg. Du filtrat, après évaporation on sépare le chlorhydrate de diméthylaniline.

2. *Poly-(3,6-*p*-phénylène-sym.-tétrazine) III a.* On fait une solution de 3 g II *a* dans 120 ml AcOH 50%, diluée avec 400 ml AcOH 50% et refroidie à 10°. On ajoute lentement, en agitant, une solution concentrée de 1 g $NaNO_2$. La solution devient rouge. Après quelques minutes on neutralise à l'ammoniaque. Le précipité qui se forme est essoré, lavé à l'eau et éthanol. On obtient une poudre rouge carmin ; on dissout dans le DMSO et précipite à l'eau. Traitement thermique pendant 2 heures à 200° sous 2 mm Hg. La viscosité intrinsèque du polymère n'ayant pas subi de traitement thermique est de 0,27 en solution de DMSO. Le polymère traité devient insoluble dans les solvants usuels et reste partiellement soluble dans l'acide sulfurique. Le spectre IR présente les mêmes bandes d'absorption que la diphényltétrazine préparée comme modèle de référence.

3. *Poly-(3,6-*p*-xylylène-1,2-dihydro-1,2,4,5-tétrazine) IIb.* On agit comme pour le polymère II *a*, en utilisant 2,6 g (0,08 mole) hydrazine anhydre, 10 ml triéthylamine fraîchement distillée, dans 100 ml éthanol anhydre et 6,5 g (0,02 mole) 1,4-xylylènediiminoéthylester ClH. On recueille 3,60 g poudre faiblement rose, soluble dans le DMSO, H_2SO_4, HCOOH. L'évaporation des eaux-mères permet de séparer le chlorhydrate de triéthylamine.

4. *Poly-(3,6-*p*-xylylène-1,2,4,5-tétrazine) III b.* 1 g II *b* dans 40 ml AcOH 50% dilué avec 160 ml AcOH 50% est oxydé avec 1 g $NaNO_2$ à 5° ; une coloration rouge intense apparaît aussitôt. Après neutralisation, lavage à l'eau, à éthanol, séchage à 100° sous 5 mm Hg, on recueille 1 g poudre rouge, soluble dans le métacrésol, DMSO et H_2SO_4. Le produit présente un maximum d'absorption dans le spectre visible à 520 mμ ; μ inh. = 0,14 dans le DMSO à 20°. Après un traitement thermique à 200°, sous 5 mm Hg, pendant 2 heures, il devient presque insoluble dans le DMSO, μinh. = 0,28 (pour la partie soluble). De la solution concentrée en DMSO on peut préparer un film transparent, qui adhère à la glace.

5. *Poly-(3,5-*p*-xylylène-4-amino-1,2,4-triazole) IV b.* On dissout 4 g II *b* en solution 20% HCl en éthanol (50 ml) et on porte à reflux pendant 2 heures. Après 24 heures on filtre, on lave à éthanol et l'on sèche sous 5 mm Hg. Rendement 3,7 g polyaminotriazole sous forme de chlorhydrate. Point de fusion 180—190° avec décomposition. Le chlorhydrate est transformé en base libre par la méthode suivante : 1 g IV *b* ClH est dissous, à chaud, dans

---

[15] J. Sauer, R. Huisgen et H. J. Sturm, *Tetrahedron*, **11**, 241 (1960).

[16] H. Kattwinkel et R. Wolfenstein, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **34**, 2423 (1901).

[17] N. Yoda, *Makromol. Chem.*, **32**, 1 (1959).

l'acide chlorhydrique dilué et ajouté, goutte à goutte, à une solution de NaOH 2 N (200 ml) On obtient 0,5 g polymère IV *b* poudre blanche, insoluble dans les solvants usuels, soluble dans le DMSO.

Dérivé acétylé. 0,1 g de l'amine IV *b* dans 5 ml Ac_2O porté à reflux pendant 2 heures. On verse dans l'eau ; filtré, lavé à l'eau, éthanol, séché à 100° à vide.

6. *Poly-(3,6-dibenzil-1,2-dihydro-1,2,4,5-tétrazine) II c.* En opérant comme précédemment à partir du diiminoester I *c* et l'hydrazine, rapport 1/4, catalyseur triéthylamine. Le produit est jaune et passe rapidement en rose au contact de l'air.

7. *Poly-(3,6-dibenzil-1,2,4,5-tétrazine) III c.* On dissout le produit II *c* dans le DMSO et on souffle un courant d'air. On précipite par l'eau. Le polymère est une poudre rouge.

8. *Poly-(3,5-*p*-phénylène-4-amino-1,2,4-triazole) IV a.* Préparé comme IV *b* à partir de II *a*.

Les tableaux 1 et 2 résument les données concernant les polymères préparés.

Les analyses élémentaires ont été faites dans notre laboratoire par M^r^ Gh. Stoica.

Les températures de fusion sont déterminées sous loupe, à la platine chauffante de Bœtius.

Les viscosités ont été mesurées à l'aide d'un viscosimètre d'Ostwald dans le DMSO à 20°.

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées par Melle Cornelia Vasile en utilisant un dérivatographe F. Paulik, P. Paulik et L. Erdey.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1135–1140 (1966)

POLY-1,3,4-OXADIAZOLES. II[4]. LA POLYCONDENSATION DE L'AMINOMÉTHYL- et *p*-AMINOPHÉNYL-5-TÉTRAZOLE AVEC LES DICHLORURES ACIDES

L. STOICESCU-CRIVĂŢ, MARIA BRUMĂ et I. ZUGRĂVESCU

Institut de Chimie Macromoléculaire « P. Poni » de l'Académie,
filiale de Jassy

Reçu le 25 mars 1966

On a préparé les monomères aminométhyl- et -*p*-amino-phényl-5-tétrazole, ayant les deux groupes réactifs sur la même molécule. On a étudié la polycondensation de ces produits avec les chlorures des acides dicarboxyliques pour la synthèse des polymères, contenant à côté des cycles oxadiazoles des groupes amides. Les poly-1,3,4-oxadiazoles formés ont été caractérisés par : solubilité, viscosité inhérente, spectres IR et analyse thermogravimétrique.

INTRODUCTION

De nombreuses études ont été effectuées depuis quelques années en vue d'obtenir des polymères thermostables, de structure polyhétérocyclique. On a synthétisé, par différentes méthodes, des composés macromoléculaires avec des unités hétéroaromatiques : des polythiazoles, polyoxadiazoles, polybenzimidazoles. Quelques-uns de ces polymères sont caractérisés par une remarquable stabilité thermique.

Les premiers poly-1, 3, 4-oxadiazoles ont été synthétisés par R. Huisgen et ses collaborateurs, [1] par l'ouverture du cycle des azoles avec les chlorures acides, mais ces polymères n'ont pas été étudiés à fond par ces auteurs. La même réaction a été utilisée avec succès dans la préparation des polyoxadiazoles par C. J. Abshire et C. S. Marvel [2] et, récemment, on a obtenu des polyoxadiazoles par la cyclodéshydratation thermique des polyhydrazides. [3] En continuant nos recherches, en vue d'obtenir des polymères thermostables de structure polyamido-polyoxadiazolique, [4] nous avons choisi comme partenaires de la réaction de polycondensation les dérivés du tétrazole de type I :

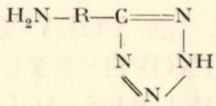
---

[1] R. Huisgen et collab., *Angew. Chem.*, **72**, 360 (1960) ; *Tetrahedron*, **11**, 241 (1960).

[2] C. J. Abshire et C. S. Marvel, *Makromol. Chem.*, **44–46**, 388 (1961).

[3] A. H. Frazer, W. Sweny et F. T. Wallenberger, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1157 (1964).

[4] L. Stoicescu-Crivetz, G. Caraculacu et I. Zugrăvescu, « International Symposium Prague 1965 », Preprint 277. (Envoyé en vue d'être publié dans *J. polymer Sci.*).



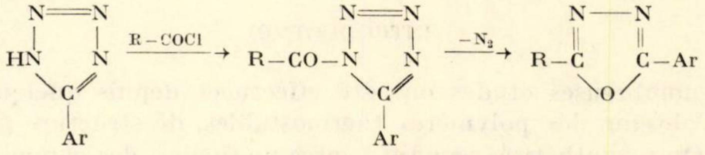
I (*a*) $R=CH_2$

I (*b*) $R=C_6H_4(p)$

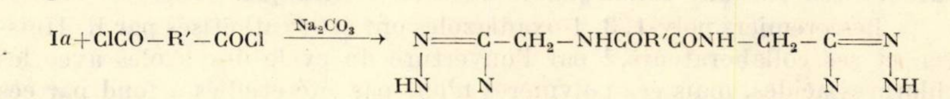
Par l'action de ces dérivés sur des chlorures des acides dicarboxyliques, on peut prévoir la possibilité d'obtenir des macromolécules d'une grande variété structurale.

DISCUSSIONS

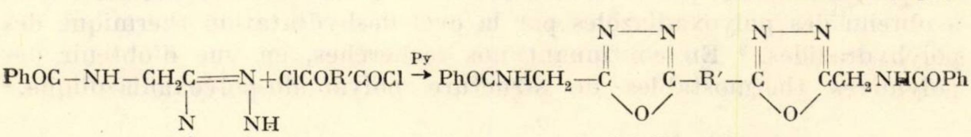
On peut remarquer que les monomères I sont caractérisés par des réactivités différentes des deux groupements fonctionnels : NH_2 et NH. L'atome d'hydrogène du groupement NH, appartenant au cycle tétrazolique, possède un caractère acide, dû à l'implication de l'atome d'azote dans la conjugaison aromatique. Par conséquent, cet atome d'hydrogène sera substitué plus difficilement par des radicaux acides que les atomes d'hydrogène du groupement NH_2 exocyclique. Un autre fait, qu'on ne doit pas négliger dans la réaction des chlorures acides avec les tétrazoles, c'est la stabilité de ce cycle. Les 5-alcoyltétrazoles sont stables audessus de 200°, tandis que les 5-aryltétrazoles ouvrent le cycle azolique avec dégagement d'azote et transformation en oxadiazoles à 160–180°.[5]



En choisissant des conditions expérimentales adéquates, la réaction de condensation des monomères I avec les chlorures acides peut être dirigée de deux manières :



IIaR′ = $C_6H_4(p)$



IIIa R′ = C_6H_4 (*p*)

$$\text{III}a + HCl \rightarrow PhCOOH + C_6H_4(COOH)_2 + NH_2NH_2 \cdot 2HCl.$$

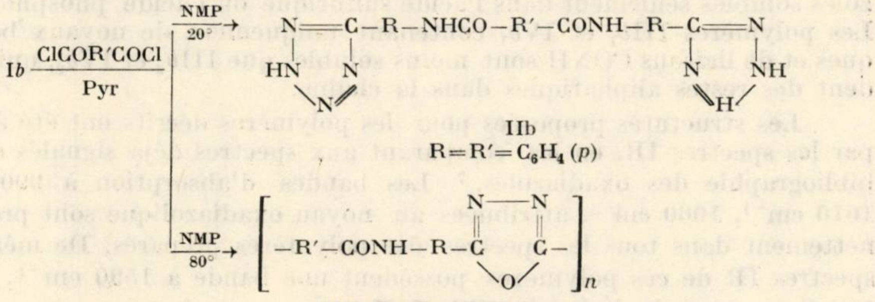
---

[5] R. Huisgen, J. Sauer, H. Sturm et J. Markgraf, *Chem. Ber.*, **93**, 2106, 2885 (1960).

Si l'on conduit la réaction à froid, en solution de Na_2CO_3, en utilisant 2 moles I*a* chlorhydrate et 1 mole dichlorure de l'acide téréphtalique, on obtient le ditétrazole II*a*, lequel traité avec des chlorures acides dans les conditions de la réaction Huisgen ne se transforme pas en oxadiazole. Pour pouvoir acyler le groupement NH du tétrazole, le monomère I*a* a été préalablement benzoylé, en bloquant ainsi le groupement amino. Ce dérivé soumis à la condensation avec le chlorure téréphtalique en pyridine anhydre, à chaud, forme le dioxadiazole III*a*, par l'élimination d'azote suivie de cyclisation. On a essayé de mettre en liberté le groupement amino par hydrolyse du produit III*a* et le faire réagir ensuite avec les chlorures acides afin d'aboutir à des polymères. On a constaté que la hydrolyse est accompagnée d'une décomposition du produit III*a*, qui a lieu en même temps et on a identifié, parmis les produits isolés, l'acide benzoïque, l'acide téréphtalique et le dichlorhydrate de la hydrazine.

Nos essais d'obtenir des composés macromoléculaires avec une structure oxadiazolique à partir du monomère I*a*, ont été sans résultats. Même à l'ébullition en pyridine et en excès de chlorure acide, I*a* ne forme que le ditétrazole II *a*.

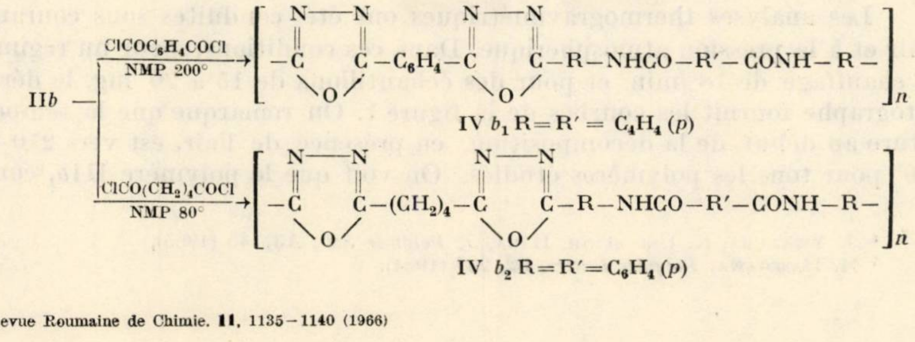
Le monomère I*b*, ayant le cycle tétrazole et la fonction amino fixés sur un noyau aromatique, réagit avec les chlorures des acides en *N*-méthylpyrrolidone et pyridine, en formant, à froid, le ditétrazole II*b* et, par chauffage prolongé, les polyoxadiazoles IIIb_1, et IIIb_2 :



II*b*
$R = R' = C_6H_4$ (*p*)

IIIb_1 $R = R' = C_6H_4$ (*p*)
IIIb_2 $R = C_6H_4$; $R' = (CH_2)_4$

On constate une différence notable entre le ditétrazole II*a* et II*b*. Tandis que II*a* ne réagit pas avec les chlorures des acides dicarboxyliques, dans les conditions essayées par nous, II*b* peut être transformé en polyoxadiazoles IV, contenant des unités aliphatiques ou aromatiques alternant avec des noyaux oxadiazoliques, d'après le schéma :



IV b_1 $R = R' = C_4H_4$ (*p*)

IV b_2 $R = R' = C_6H_4$ (*p*)

CARACTÉRISATION DES POLYMÈRES (tableau 1)

Les polymères synthétisés dans ce travail sont des poudres faiblement jaunes. Ils sont solubles dans les solvants comme la diméthylformamide, diméthylacétamide, *N*-méthylpyrrolidone, hexaméthylphosphoramide, probablement à cause des liaisons polyamidiques contenues dans la chaîne des polymères, ce qui les différencie des polyphénylène-oxadiazoles solubles seulement dans l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique.[6] Les polymères IIIb_1 et IVb_1 contenant uniquement de noyaux benzéniques et de liaisons CONH sont moins solubles que IIIb_2 et IVb_2, qui possèdent des restes aliphatiques dans la chaîne.

Tableau 1

Caractéristiques et spectres infrarouges des polyoxadiazoles

N°	Fusion °C	Visc. inh. 20°C, 1 %	Spectres infrarouges (K. Br) cm^{-1}	A.T.G. perte totale de poids %		
				300°	400°	500°
IIIb_1	>350	0,15	998 ; 1012 ; 1064	1,3	6,2	16,5
IIIb_2	274	0,10	992 ; 1022 ; 1063	16	25	44
IVb_1	>350	0,095	992 ; 1010 ; 1058	6,6	9,0	21
IVb_2	>350	0,09	998 ; 1015 ; 1062	11	16	33

Les structures proposées pour les polymères décrits ont été établies par les spectres IR, en les comparant aux spectres déjà signalés dans la bibliographie des oxadiazoles.[7] Les bandes d'absorption à 990 cm^{-1}, 1010 cm^{-1}, 1060 cm^{-1}, attribuées au noyau oxadiazolique sont présentes nettement dans tous les spectres des polymères préparés. De même, les spectres IR de ces polymères possèdent une bande à 1590 cm^{-1}, caractéristique pour la liaison $-CO-NH-$.

La viscosité inhérente à été mesurée dans une solution de DMA à 20°, concentration 1 g/100. Les viscosités varient entre 0,08 et 0,15.

STABILITÉ THERMIQUE

Les analyses thermogravimétriques ont été conduites sous courant d'air et à la pression atmosphérique. Dans ces conditions, pour un régime de chauffage de 18°/min. et pour des échantillons de 15 à 20 mg, le dérivatographe fournit les courbes de la figure 1. On remarque que la température au début de la décomposition, en présence de l'air, est vers 210—250° pour tous les polymères étudiés. On voit que le polymère III*b*, contenant seulement des unités aromatiques, se situe parmi les plus stables ; 6 % perte totale à 400°. On trouve une stabilité comparable pour le composé IVb_1, pour le même motif.

---

[6] J. Ywakura, K. Uno et Sh. Hara, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 45 (1965).

[7] M. Hasegawa, *Polymer Letters*, **B2**, 237 (1964).

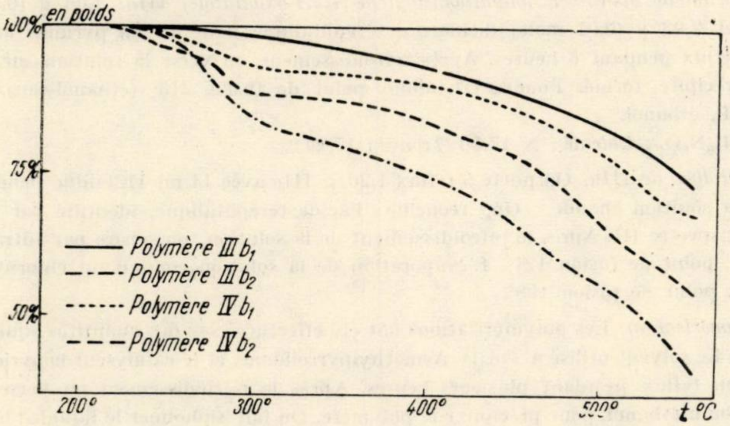


Fig. 1. — Stabilité thermique.

Les polymères IIIb_2 et IVb_2, ayant des restes aliphatiques dans la chaîne macromoléculaire, présentent une vitesse de décomposition plus grande (tableau 1).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Monomères et intermédiaires

p-*Amino-méthyltétrazole* I*a* a été préparé en modifiant légèrement le procédé de H. Behringer [8] à partir du nitrile hippurique [9] et NaN_3 dans le T.H.F. anhydre, catalyseur $AlCl_3$. Le chlorhydrate est incolore ; fusion à 143°.

p-*Amino-phényltétrazole* I*b* preparé d'après le procédé [10] à partir du *p*-nitrobenzonitrile et NaN_3 dans le *n*-buthanol, réduit ensuite avec Sn/HCl. Point de fusion 267°.

Le dichlorure téréphtalique préparé d'après le procédé [11] de l'acide téréphtalique et le chlorure de thionyle. Point de fusion à 82° (du benzène). Même préparation pour le dichlorure adipique. Point d'ébullition 106°/7 mm Hg.

N,N'-*bis-(5-tétrazolylméthylene) téréphtaloylamide* II*a*. On dissout 2,71 g (0,02 mole) I*a* dans une solution de 6 g Na_2CO_3 avec 50 ml H_2O. On ajoute goutte à goutte, sous agitation, une solution de 2,03 g (0,01 mole) dichlorure téréphtalique dans 15 ml chloroforme. On filtre après 2 heures. Point de fusion 290° avec décomposition (de DMF + H_2O). Insoluble dans l'éthanol, acétone, benzène ; soluble dans la DMF, NMP, DMSO. Précipité blanc avec le $AgNO_3$.

$C_{12}H_{12}O_2$ *Calculé* : N 42,68 % *Trouvé* : N 42,79 %

N.N'-*bis-(5-tétrazolylphénylène) téréphtaloylamide* II*b*. A une solution de 3,22 g (0,02 mole) I *b* dans 20 ml NMP on ajoute 2 ml pyridine et après, goutte à goutte, sous agitation, une solution de 2,03 (0,01 mole) dichlorure téréphtalyque dans NMP (10 ml). On filtre, on lave au NMP. Point de fusion 300° (DMF). Insoluble dans les solvants organiques ordinaires, soluble dans la DMF, NMP , à chaud.

---

[8] H. Behringer, *Chem. Ber.*, **89**, 2648 (1956).
[9] H. Klages, *J. prakt. Chem.*, 2, **65**, 190 (1902).
[10] J. M. Mc. Manus et R. Herbst, *J. Organometal Chem.*, **24**, 1044 (1959).
[11] H. Stetter, *Chem. Ber.*, **91**, 1775 (1958).

$C_{22}H_{16}N_{10}O_2$ *Calculé* : N 30,97 % *Trouvé* : 30,65 %

p-*Phénylène bis-(5-benzoylaminométhylène-,1,3,4-oxadiazole)* III*a*. 4,06 g (0,02 mole) I*a* benzoylé et 2,03 g (0,01 mole) dichlorure téréphtalique dans 40 ml pyridine anhydre sont portés à reflux pendant 6 heures. Après refroidissement, on verse la solution sur glace et on filtre le précipité formé. Poudre cristalline, point de fusion 213° (éthanol-eau). Soluble en DMF, NMP, éthanol.

$C_{26}H_{20}N_6O_4$: *Calculé* : N 17,50 *Trouvé* : 17,27 %

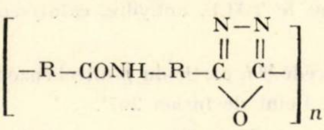
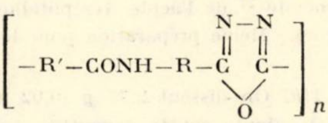
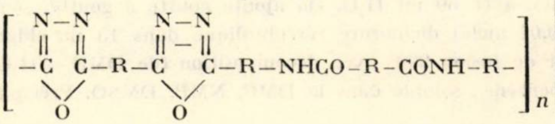
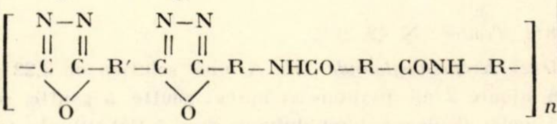
Hydrolyse de III*a*. On porte à reflux 1,20 g III*a* avec 14 ml HCl dilué pendant 1 heure. On filtre la solution chaude. On recueille l'acide téréphtalique, identifié par analyse élémentaire et spectre IR. Après le refroidissement de la solution, on sépare par filtration l'acide benzoïque ; point de fusion 121°. L'évaporation de la solution conduit au chlorhydrate de la hydrazine ; point de fusion 198°.

Polymérisation. Les polymérisations ont été effectuées sur des quantités équimoléculaires de réactifs. Le solvant utilisé a été la *N*-méthylpyrrolidone, et le catalyseur la pyridine anhydre On porte au reflux pendant plusieurs heures. Après le refroidissement on verse la solution dans l'eau ou méthanol, pour précipiter le polymère. On fait siphonner le liquide ; le produit est filtré, lavé à l'eau puis au méthanol. On dissout dans le DMF et on précipite à l'eau en agitant. On filtre, on lave à l'éthanol et on sèche à 100° sous pression réduite.

Le tableau 1 résume les données des analyses effectuées et le tableau 2 le travail de polymérisation.

Tableau 2

Préparation des polyoxadiazoles

N°	Polymères $R = C_6H_4$, $R' = (CH_2)_4$	Monomères g	Solv. ml	Temps heures	T°C
IIIb_1		1,61 Ib 2,03 $R(COCl)_2$	10 10	55	100
IIIb_2		1,61 Ib 1,83 $R'(COCl)_2$	10 „	14	90
IVb_1		2,26 IIb 1,01 $R(COCl)_2$	10 10	10	190
IVb_2		2,26 IIb 0,91 $R'(COCl)_2$	10 „	20	90

Les analyses élémentaires ont été exécutées par M. Gh. Stoica.

Les températures de fusion sont déterminées sous loupe à la platine-chauffante de Boetius.

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées par Melle Cornelia Vasile en utilisant un dérivatographe F. Paulik, P. Paulik et L. Erdey ; les spectres IR par M. C.Bernic

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1141–1147 (1966)

RÉACTIONS DU BICYCLO [2, 2, 1] HEPTADIÈNE AVEC LE BENZONITRILE-OXYDE

N. BĂRBULESCU et R. LAZĂR

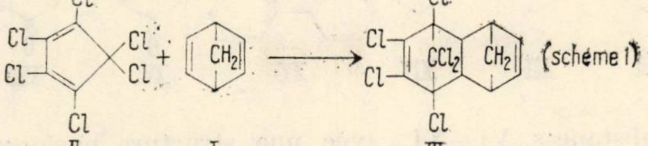
Laboratoire de Chimie Organique, Université de Bucarest

Reçu le 24 Mars 1966

Dans ce travail les auteurs ont étudié la réaction d'addition du benzonitrile-oxyde au bicyclo [2, 2, 1] heptadiène. On a constaté que, en fonction du rapport quantitatif de ces deux réactifs, on peut obtenir soit le composé XIX soit XX. Le composé XIX réagit avec le benzonitrile-oxyde pour fournir XX et avec $KMnO_4$ pour fournir le diol XXI. Aussi par la réaction du benzonitrile-oxyde avec l'aldrine on a obtenu le produit XXII. Les composés XIX–XXII premièrement obtenus ont été caractérisés par les spectres IR.

Le bicyclo [2, 2, 1] heptadiène (I) est caractérisé par une réactivité élevée et peut conduire aux divers composés polycycliques par l'addition de diverses substances avec structure diénique ou 1,3-dipolaire tels que : phénylazide, diazoalcanes, nitrile-oxydes, etc.

Dans les réactions d'addition au bicyclo [2, 2, 1] heptadiène on voit que les deux doubles liaisons réagissent quelquefois avec une vitesse de réaction différente, ainsi que l'on peut obtenir des composés dans lesquels a réagi une seule double liaison ou toutes les deux. Cette différenciation dans la réactivité du bicycloheptadiène est quelquefois utile dans le cas de la synthèse des dérivés avec importance pratique tel que l'aldrine [1, 2, 3, 4, 10, 10-hexachlor-1, 4, 5, 8-diendométhylène-1, 4, 4 *a*, 5, 8, 8 *a*-hexahydronaphtalène] III [1] :



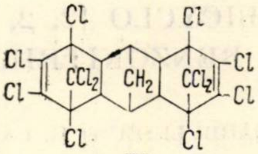
II I III

Si le diène II est en excès le produit principal de la réaction est le dodécachlor IV ou 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 11, 13, 13-dodécachlor-

---

[1] N. A. Belickova, L. G. Volfson, K. V. Kuznetzova, N. N. Melnikov, A. J. Person. A. F. Plate et M. A. Prianichnikova, *Zhur. priklad. Khim.*, **33**, 454 (1960).

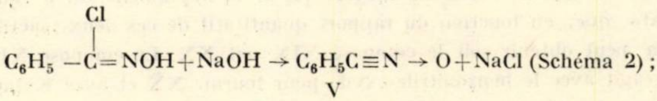
1, 4, 5, 8, 9, 10-triendométhylène-1, 4, 4*a*, 5, 8, 8*a*, 9, 9*a*, 10, 10*a*-décahydroanthracène :



IV

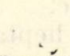
Dans le présent travail on a poursuivi le cours de la réaction du bicyclo [2, 2, 1] heptadiène avec le benzonitrile-oxyde (V) dans le but de comparer la réactivité de ces deux doubles liaisons envers ce réactif.

Le benzonitrile-oxyde (V) a été obtenu par l'action de NaOH sur le chlorure benzohydroxamique [2] :

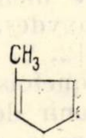


$$C_6H_5-\overset{\overset{\textstyle Cl}{|}}{C}{=}NOH+NaOH \rightarrow \underset{V}{C_6H_5C{\equiv}N\rightarrow O}+NaCl \text{ (Schéma 2) ;}$$

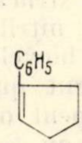
et, comme on a démontré dans un travail antérieur, [3] c'est un réactif sélectif pour les doubles liaisons des systèmes cycliques. Ainsi l'on a établi que les dérivés cyclopenténiques réagissent avec l'oxyde (V) avec facilité sans avoir besoin d'autre activation, tandis que les dérivés cyclohexéniques réagissent seulement s'il y a, en position α, un groupement actif (par exemple CO). Ainsi l'on a comparé les systèmes suivants VI–XVII :



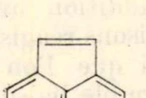
VI



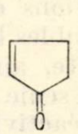
VII



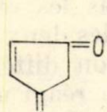
VIII



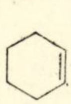
IX



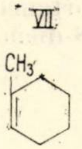
X



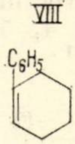
XI



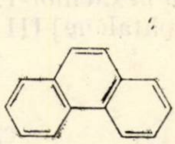
XII



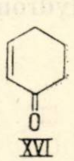
XIII



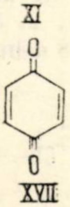
XIV



XV



XVI



XVII

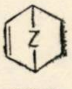
Les substances VI–XI avec une structure cyclopenténique et XVI, XVII avec une structure cyclohexénique réagissent facilement avec l'oxyde (V), tandis que les substances XII–XV ne réagissent pas.

---

[2] A. Quilico, G. Stagno d'Alcontres et P. Grünanger, *Nature*, **166**, 226 (1950); *Gazz. chim. Ital.*, **80**, 479 (1950).

[3] N. Bărbulescu et P. Grünanger, *Gazz. chim. Ital.*, **92**, 138 (1962).

Les systèmes bicycliques de la forme générale XVIII



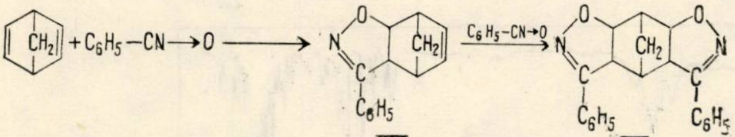
XVIII

$Z = CH_2$ XVIII *A* norbornène

$Z = O$ XVIII *B* endoxo-cyclohexène

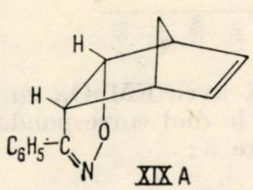
contiennent deux cycles pentaniques et réagissent avec facilité avec le benzonitrile-oxyde.

Le bicyclo [2, 2, 1] heptadiène I, en fonction du rapport quantitatif envers le benzonitrile-oxyde (V), conduit aux produits individuels XIX et XX ou à un mélange de ces deux produits :

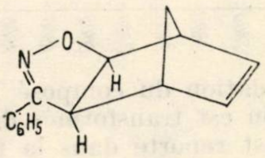


XIX (Schéme 3) XX

Pour le composé XIX résulté par la condensation dans le rapport 1 : 1 sont possibles deux formules de structure XIX *A* et XIX *B* en tenant compte de l'addition « endo » ou « exo » :

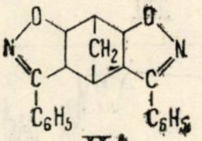


XIX A

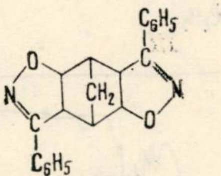


XIX B

Pour les composés XX, sauf les formules « endo » et « exo », sont possibles les formules XX *A* et XX *B* :



XX A



XX B

Les composés XIX et XX, qui sont obtenus par réaction, [peuvent être séparés facilement grâce à l'insolubilité du XX. Le composé XIX est très soluble en éther éthylique et par évaporation il cristallise en aiguilles blanches avec F = 63–65° ; par recristallisation dans le mélange EtOH/H_2O, F = 64–65,5°.

Le composé XIX réagit avec le benzonitrile-oxyde, ayant pour résultat, comme rendement quantitatif, le composé XX, qui précipite dès que les deux substances V et XIX sont mélangées en solution éthérée. Le composé XX est caractérisé par un point de fusion très élevé 324–

326°. Les spectres IR des composés XIX et XX sont présentés dans les figures 1 et 2.

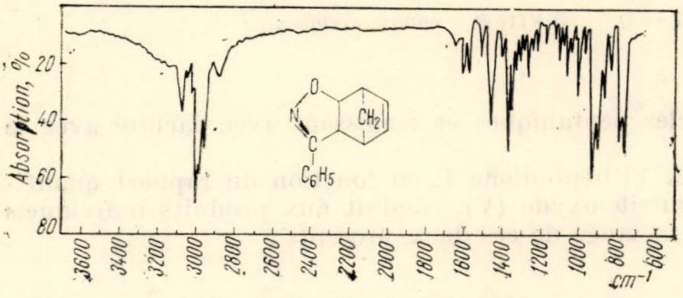


Fig. 1. — Spectre d'absorption IR du composé XIX (1,9 mg, KBr 0,8005 g).

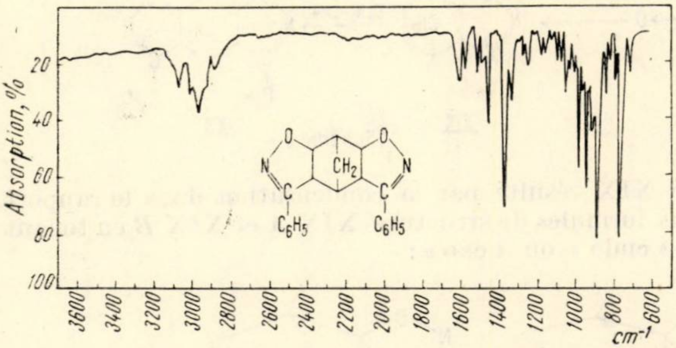
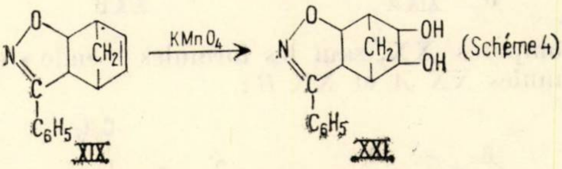


Fig. 2. — Spectre d'absorption IR du composé XX (1,95 mg, KBr 0,8010 g).

Par l'oxydation du composé XIX avec $KMnO_4$, en milieu alcalin, la double liaison est transformée dans le diol correspondant XXI, dont le spectre IR est reporté dans la figure 3 :


O
N
C
CH₂
C₆H₅
XIX
KMnO₄
O
N
C
CH₂
OH
OH
C₆H₅
XXI
(Schéme 4)

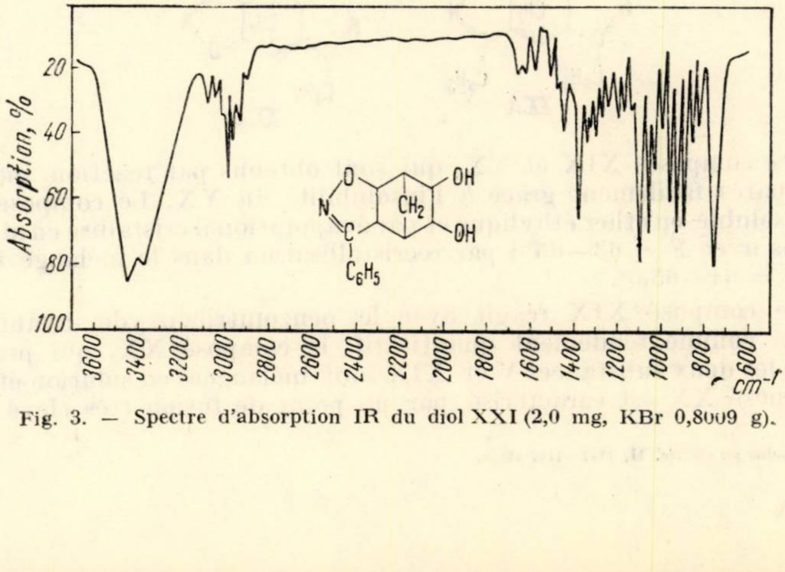
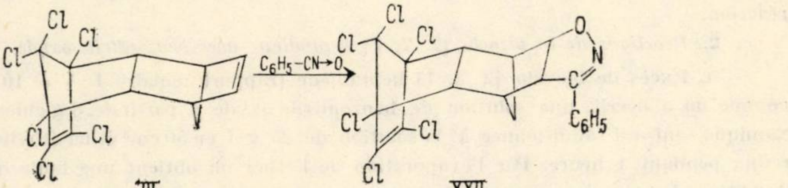


Fig. 3. — Spectre d'absorption IR du diol XXI (2,0 mg, KBr 0,8009 g).

Par la pyrogénation du composé XX, le seul produit mis en évidence est le benzonitrile. Les essais de réduction avec $LiAlH_4$ sont restés sans résultats grâce à l'insolubilité du composé XX.

De même l'aldrine (III) qui contient une liaison double réactive réagit facilement avec l'oxyde (V) en conduisant au composé XXII :



III XXII

(Schéme 5)

Les spectres IR de l'aldrine et du composé XXII sont reportés dans la figure 4.

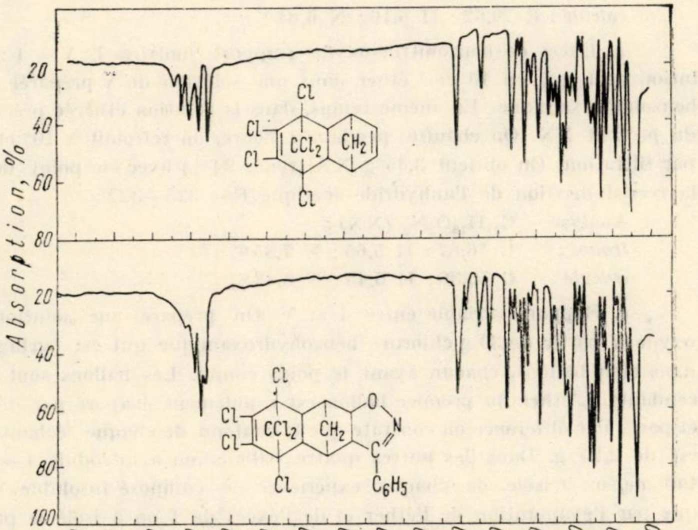


Fig. 4.— Spectres d'absorption IR de l'aldrine III et du composé XXII (III 1,98 mg, KBr, 0,8001 g ; XXII 1,93 mg, KBr 0,8011 g). (Spectrophotomètre Zeiss-Jena, UR—10).

On observe que l'aldrine est mieux soluble dans les solvants usuels en comparaison avec le composé XXII, comme on le voit sur le tableau 1.

Tableau 1

Solubilité en divers solvants des composés III et XXII

Composé	g substances en 100 g solvant			
	MeOH	Et—O—Et	Me—CO—Me	C_6H_6
III	6,5	140	135	300
XXII	0,2	1,1	4,4	7,0

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. *Préparation du benzonitrile-oxyde.* [2] Le benzonitrile-oxyde est préparé par l'addition à la suspension, formée par 5 g de chlorure benzohydroxamique dans 50 cm³ d'eau à 0°, de 25 cm³ solution de 14 % NaOH. Le benzonitrile-oxyde ainsi formé est extrait trois fois avec 100 cm³ éther éthylique. La solution éthérée est séchée sur $CaCl_2$ et mise immédiatement en réaction.

2. *Réactions de la bicyclo* [2, 2, 1] *heptadiène avec benzonitrile-oxyde.*

a. Excès de bicyclo [2, 2, 1] heptadiène (rapport molaire I : V = 10 : 1). On obtient, comme on a décrit, une solution de benzonitrile-oxyde à partir de 8 g chlorure benzohydroxamique qui est additionnée à la solution de 25 g I en 50 cm³ éther éthylique. On chauffe à reflux pendant 1 heure. Par l'évaporation de l'éther on obtient une huile qui cristallise par l'addition de quelques gouttes de méthanol. On obtient 3,7 g de l'isoxazoline XIX (rend. 78,5 % en tenant compte que dans une preuve sans bicyclo [2, 2, 1] heptadiène on obtient 2,65 g benzonitrile-oxyde) F = 63 – 65°. Par recristallisation, dans le mélange $EtOH/H_2O$, F = 64 – 65,5°.

Analyse $C_{14}H_{13}ON$ (XIX) :
trouvé : C 80,06 ; H 6,22 ; N 6,84 %
calculé : C 79,62 ; H 6,16 ; N 6,64 %

b. Excès de benzonitrile-oxyde (rapport molaire I : V = 1 : 6). On additionne la solution de 1 g I en 10 cm³ éther dans une solution du V préparée à partir de 10 g chlorure benzohydroxamique. En même temps, dans la solution éthérée précipitent des cristaux blancs du produit XX. On chauffe pendant 1 heure, on refroidit à 10° et les cristaux sont séparés par filtration. On obtient 3,35 g XX (rend. 94 %) avec le point de fusion 324–326°. Après la recristallisation de l'anhydride acétique F = 325–327°.

Analyse $C_{21}H_{18}O_2N_2$ (XX) :
trouvé : C 76,67 ; H 5,65 ; N 7,85 %
calculé : C 76,36 ; H 5,45 ; N 8,48 %

c. Rapport variable entre I et V. On prépare une solution éthérée de benzonitrile-oxyde à partir de 30 g chlorure benzohydroxamique qui est partagée en cinq parties égales, dans cinq ballons, chacun ayant le poids connu. Les ballons sont munis de réfrigérants ascendants. L'éther du premier ballon est rapidement évaporé par distillation, puis mis à vide et pesé. Par différence on constate que le contenu de chaque échantillon de benzonitrile-oxyde est de 2,25 g. Dans les autres quatre ballons on a introduit 1–4 g bicyclo [2, 2, 1] heptadiène, on a isolé de chaque expérience le composé insoluble XX, par filtration, tandis que par l'évaporation de l'éther et de l'excès de I on a isolé le produit XIX. Les résultats sont reportés dans le tableau 2.

Les données du tableau 2 montrent que dans les conditions décrites, chaque fois on obtient des mélanges de XIX et XX, même dans le dernier cas où l'excès de la bycyclo [2, 2, 1] heptadiène est remarquable.

Tableau 2

Réactions avec rapport variable I:V

Ballon n°	Bicyclo [2, 2, 1] heptadiène I, g	XX, g	XIX, g	Mélange XX+XIX, g
2	1	2,15	1,0	3,15
3	2	1,15	2,35	3,50
4	3	0,70	3,10	3,80
5	4	0,45	3,30	3,75

3. *Réaction du benzonitrile-oxyde avec le composé XIX.* Une solution éthérée de benzonitrile-oxyde préparée à partir de 5 g chlorure benzohydroxamique est additionnée à la solution de 2 g XIX dans 40 cm^3 éther éthylique. Immédiatement précipitent des cristaux blancs XX. Le mélange est porté à l'ébullition pendant 1 heure, puis les cristaux sont séparés par filtration. On obtient 3,05 g, rend. 97,7 %, F = 325–326°.

Analyse XX :
trouvé : N 8,09 %
calculé : N 8,48 %

4. *Oxydation du composé XIX avec $KMnO_4$.* Dans un ballon à trois cols, muni d'agitateur mécanique, réfrigérant ascendant et ampoule à robinet, on a introduit 500 cm^3 alcool tertio buthylique, 100 cm^3 eau, 10,5 g XIX et 250 g glace pulvérisée. Le mélange est maintenu à 0° et, sous agitation, on ajoute une solution de 11,7 g $KMnO_4$, 2,5 g NaOH et 400 cm^3 H_2O. Après quelques minutes la coloration du $KMnO_4$ a disparu. On fait passer un courant de SO_2, puis la solution est concentrée à vide jusqu'à 250 cm^3. Cette solution est extraite, pendant 48 heures, dans un percolateur avec éther éthylique. On obtient 2,2 g diol XXI avec F = 200 – 202° (EtOH).

Analyse $C_{14}H_{15}O_3N$ (XXI) :
trouvé : C 68,52 ; H 6,47 ; N 5,63 %
calculé : C 68,57 ; H 6,12 ; N 5,71 %

5. *Réaction de l'aldrine avec benzonitrile-oxyde.* Une solution éthérée de benzonitrile-oxyde préparée à partir de 20 g chlorure benzohydroxamique, est additionnée à la solution de 20 g aldrine et on la chauffe pendant 1 heure à reflux. Après l'évaporation de l'éther on obtient un produit cristallin avec F = 213 – 214°. On obtient 25 g, rend. 95 %. Par recristallisation du benzène F = 213,5–215°.

Analyse $C_{19}H_{13}ONCl_6$ (XXII) :
trouvé : N 3,16 ; Cl 43,69 %
calculé : N 2,89 ; Cl 44,01 %.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Revue Roumaine de Chimie, 11, 1141 – 1147 (1966)

LA REVUE ROUMAINE DE CHIMIE paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements), sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134–135, Bucarest, Roumanie, ou à se représentants à l'étranger :

ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve** – Tirana ■ R. D. ALLEMANDE, **Deutscher Buch-Exp. und -Import,** GmbH Leninstrasse 16–701 Leipzig ■ R. F. ALLEMANDE, **Kubon & Sagner,** POB 68 – 34 Munich ; **W. E. Saarbach,** POB 1510–6, Cologne ■ AUTRICHE, **Globus Buchvertrieb,** Selzgries 16 – Vienne XX ■ BELGIQUE, **Du Monde Entier,** 5, Place St.-Jean – Bruxelles ■ R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos,** 1, rue Tzar Assan – Sofia ■ R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian,** POB 88 – Pékin ■ R. P. D. CORÉENNE, **Chulphanmul** – Pyong-Yang ■ CUBA, **Cubartimpex,** Calle Ermita 48 San Pedro – La Havane ■ ESPAGNE, **Libreria Herder,** Calle de Balmos 26 – Barcelone ■ ÉTATS UNIS D'AMÉRIQUE, **Fam Book Service** 69 Fifth Avenue Suite 8 F – New York 10003, N.Y. ; **Continental Publications,** 111, South Mermanee Ave., St. Louis, Missouri 63105 ■ FINLANDE, **Akateminen Kirjakauppa,** POB 128 – Helsinki ■ FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne,** 111, Rue Réaumur – Paris 2 ■ GRANDE BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.,** Denington Industrial Estate, Wellingborough, Northants ■ HONGRIE, **Kultura,** POB 149 – Budapest 62 ■ ISRAËL, **Haiflepac Ltd.,** 11 Arlesoroff Street – Haïfa ; **Lepac,** 15 Rambom Street – Tel-Aviv ■ ITALIE, **So. Co. Lib. Ri. Export-Import,** Piazza Margana 33 – Rome ■ JAPON, **Nauka Ltd.,** 2 Kanda Zimbocho, 2 Chome Kiyoda-ku – Tokyo ■ R. P. MONGOLE, **Mongolgosknigotorg,** Ulan Bator ■ NORVÈGE, **Norsk Bogimport,** POB 3267 – Oslo ■ PAYS-BAS, **Meulenhoff,** Beulingstraat 2 – Amsterdam ■ POLOGNE, **Ruch,** ul. Wilcza 46 – Varsovie ■ PORTUGAL, **Libreria Buchholz,** Avda. Liberdade – Lisbonne ■ SUÈDE, **D. C. Fritze,** Fredgatan 2 – Stockholm 16 ■ SUISSE, **Pinkus & Cie,** Froschaugasse 7 – Zurich ■ TCHÉCOSLOVAQUIE, **Artia,** Ve Smeckach 30 – Prague I ■ U.R.S.S., **Mejdunarodnaïa Kniga,** Moscou – G-200 ■ R. D. VIETNAM, **So Xunt Nhap, Khap Sach Bao,** Hai Ba Trung 32 – Hanoï ■ R. S. F. de YOUGOSLAVIE, **Jugoslovenska Knjiga,** Terazije 27 – Belgrade ; **Forum,** Vojvode Misica – Novisad ; **Prosveta,** Terazije 16/1 – Belgrade.

En Roumanie, vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions.

Une livraison prompte vous sera assurée.

NOUS VOUS PRIONS DE RENOUVELER VOTRE ABONNEMENT POUR L'ANNÉE 1967

LA REVUE ROUMAINE DE CHIMIE paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules **ou** abonnements) sera adressée à **CARTIMEX**, **Boîte postale** 134-135, Bucureşti, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger:

ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve**, Tirana ■ R. D. ALLEMANDE, **Deutscher Buch-Ex- und -Import**, GmbH Leninstrasse 16-701 Leipzig ■ R. F. ALLEMANDE, **Kubon & Sagner**, POB 68 — 8 München 34, **W. E. Saarbach**, POB 1510-6, Cologne ■ AUTRICHE, **Globus Buchvertrieb**, Salzgries 16 — Vienne XX ■ BELGIQUE, **Du Monde Entier**, 5, Place St. Jean — Bruxelles ■ R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos**, 1, rue Tzar Assen — Sofia ■ R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian**, POB 88 — Pékin ■ R. P. D. CORÉENNE, **Chulphanmul** — Phenian ■ CUBA, **Cubartimpex**, Calle Enna 45 San Pedro — La Havane ■ ESPAGNE, **Libreria Herder**, Calle de Balmes 26 — Barcelona ■ ÉTATS UNIS D'AMÉRIQUE, **Fam Book Service** 69 Fifth Avenue Suite 8 F — New York 10003 N.Y., **Continental Publications**, 111, South Meramec Ave, St. Louis, Missouri 63105 ■ FINLANDE, **Akateeminen Kirjakauppa**, POB 128 — Helsinki ■ FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne**, 111, Rue Réaumur — Paris 2 ■ GRANDE BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd**, Dennington Industrial Estate, Wellingborough, Northants ■ HONGRIE, **Kultura**, POB 149 — Budapest 62 ■ ISRAEL, **Haifapac Ltd**, 11 Arlosoroff Street — Haifa, **Lepac**, 13 Rambam Street — Tel Aviv ■ ITALIE, **Sa. Co. Lib. Ri. Export-Import**, Piazza Margana 33 — Rome ■ JAPON, **Nauka Ltd**, 2 Kanda Zinbocho, 2 Chome Kanda-ku — Tokyo ■ R. P. MONGOLE, **Mongolgosknigotorg**, Ulan Bator ■ NORVÈGE, **Norsk Bogimport**, POB 3257 — Oslo ■ PAYS-BAS, **Meulenhoff**, Beulingstraat 2 — Amsterdam ■ POLOGNE, **Ruch**, ul. Wilcza 46 — Varsovie ■ PORTUGAL, **Libreria Buchholz**, Avda. Liberdade — Lisbonne ■ SUÈDE, **C. E. Fritze**, Fredsgatan 2 — Stockholm 16 ■ SUISSE, **Pinkus & Cie**, Froschaugasse 7 — Zürich ■ TCHÉCOSLOVAQUIE, **Artia**, Ve Smečkach 30 — Prague ■ U.R.S.S., **Mejdunarodnaia Kniga**, Moscou G-200 ■ R. D. VIETNAM, **Sa Tum Nhan**, **Khap Sach Bao**, Hai Ba Trung 32 — Hanoi ■ R. S. F. de YOUGOSLAVIE, **Jugoslovenska Knjiga**, Terazije 27 — Belgrade, **Forum**, Vojvode Mišića — Novisad, **Prosveta**, Terazije 16 — Belgrade

En Roumanie, vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions.

Une livraison prompte vous sera assurée.

NOUS VOUS PRIONS DE RENOUVELER VOTRE ABONNEMENT POUR L'ANNÉE 197[illegible]

REVUES PUBLIÉES PAR LES ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

- ✓ **STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE**
- ✓ **REVUE ROUMAINE DE CHIMIE**
- **STUDII ŞI CERCETĂRI DE BIOCHIMIE**
- **REVUE ROUMAINE DE BIOCHIMIE**

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

65

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

PRINTED IN ROMANIA

1967 JAN 23

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 540 p., 37 lei.

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 1–747 p., 4 pl., 41 lei; IIe vol., 1965, 748–2009 p., 1 pl., 56 lei; IIIe vol. 2,009–2783 p., 35 lei.

KAZIMIERZ GUMIŃSKI, **Termodinamica proceselor ireversibile** (Thermodynamique des processus irréversibles), traduit du polonais, 1964, 133 p., 6,50 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), traduit du russe, 1964, 578 p., 35 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois de Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei (épuisé).

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂŞCUŢIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

C. D. NENIŢESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 3,65 lei (épuisé).

G. A. RĂDULESCU, **Proprietăţile ţiţeiurilor româneşti** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 1961, 357 p. + 9 pl., 19,20 lei (épuisé).

I. REICHEL, **Tehnologia coloranţilor antrachinonici** (Technologie des colorants anthraquinoniques), 1961, 410 p. + 3 pl., 21,50 lei (épuisé).

* * * **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy 24.–27. September 1961)**, 1963, 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. „Informaţia" – c. 3692

43426

Lei 12

F1103

REFERÁLVA

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Vegy

TOME 11
N° 10
Octobre 1966

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim. 11, 1149–1250 (1966). Bucarest

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Rédacteurs en chef ***adjoints*** :

A. T. BALABAN et **V. E. SAHINI**, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Collège de rédaction :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; **EM. BRATU**, **M. IONESCU** et **CONST. GH. MACAROVICI**, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, et Pr **G. OSTROGOVICH**

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE
23, str. Dumbrava Roșie, Bucarest 9, Roumanie.

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

Tome 11, N° 10 Octobre 1966

Page

P. SPACU et MARIA MAVRODIN, L'étude spectrophotométrique du système $YbCl_3$-murexide-eau 1151–1157

MARIA MAVRODIN, L'étude du système azotate d'uranyle—acide-*o*-amino-phénol-*p*-sulfonique . . . . 1159–1173 ✓

C. I. LEPĂDATU, On the rule of average environment 1175–1191

C. C. RENŢIA, A. T. BALABAN and Z. SIMON, HMO calculations of the ground-state of pyrylium salts and correlations with experimental data for their reactivity and NMR spectra 1193–1203

A. T. BALABAN, D. FĂRCAŞIU and RALUCA BĂNICĂ, Graphs of multiple 1,2-shifts in carbonium ions and related systems 1205–1227

I. SCONDAC, A. ROMAN and M. DIMA, Polymers with reactive groups. II. Viscosimetric titration of the copolymers acrylic acid-N-vinyl-2-pyrrolidone . . 1229–1236

VIORICA VOINESCU, ANTON BALOG and EUGEN RAMONŢIAN, Ethoxycarbonyl-2,6-dimethoxybenzoic anhydride 1237–1240

J. REICHEL und B. DEMIAN, Kinetische Untersuchung der thermischen Zersetzungsreaktionen der 1-Methyl-4-naphthyldiazonium- und 1-Naphthyldiazoniumsalze. . . . . 1241–1245 ✓

CORNELIA VASILE, N. ASANDI und I. A. SCHNEIDER, Über den thermoxydativen Abbau einiger durch Cofällung erhaltener Polymergemische 1247–1248

A. BARABÁS, Labornotiz : Verbesserung einiger organic syntheses-Rezepte . . . 1249–1250

Rev. Roumaine Chim. 11, 1149–1250 (1966), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1151–1157 (1966)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

L'ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DU SYSTÈME $YbCl_3$-MUREXIDE-EAU

P. SPACU et MARIA MAVRODIN

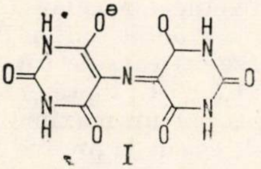
Institut de Chimie Inorganique de l'Académie, Section des Lanthanides, Bucarest

Reçu le 28 janvier 1966

On étudie par des méthodes spectrophotométriques (la méthode des « variations continues », la méthode du « rapport molaire », la méthode du « point isosbesthique » et la méthode « des pentes »), la réaction : $YbCl_3$-murexide -eau. Dans la deuxième partie du travail, le murexide est utilisé comme réactif pour le dosage spectrophotométrique de l'ytterbium.

Le murexide – sel d'ammonium de l'acide $C_8H_5O_6N_5$ – est connu dans la littérature de spécialité, comme agent de complexation pour une série d'ions métalliques : Ca, Ni, Co, Cu, Zn, Cd, etc.[1] Etant donné que les complexes colorés de murexide avec une série de cations sont moins stables que les complexes correspondant à différents complexons, le murexide a été utilisé aussi comme indicateur dans beaucoup de titrations complexométriques, dont les plus connues sont les titrations pour le dosage du Ca.[2,3] De même, G. Beck propose l'utilisation du murexide comme réactif de dosage du groupe des terres rares et de Sc.[4]

Ainsi qu'on le constate par notre étude qualitative et quantitative le murexide, dont l'anion monovalent de couleur rouge-violet présente dans le milieu acide la structure I, réagit, au pH = 4–5, avec les terres rares, en formant des complexes stables de couleur jaune-orange.



I

L'étude quantitative de la réaction a été faite, par une série de méthodes spectrophotométriques, en travaillant sur le système : chlorure d'ytterbium-murexide-eau, afin de déterminer le rapport de formation des complexes qui se forment dans le système et d'établir les conditions optima pour l'utilisation du murexide comme réactif de dosage spectrophotométrique de l'ytterbium.

---

[1] R. Pribil « Komplexony v chemické analyse », Prague, 1951, p. 245.

[2] G. Brunisholz, M. Genton et E. Plattner, *Helv. Chim. Acta*, **36**, 782 (1953).

[3] R. D. Bond et B. M. Tucker, *Chem. and Ind.*, **1954**, 1236.

[4] G. Beck, *Analyt. Chim. Acta*, **1**, 69 (1947).

RÉACTIFS ET APPAREILS

On a utilisé des solutions aqueuses, M/1000, de murexide (Merck, *p. a.*) et de chlorure d'ytterbium (Johnson Matthey de pureté 99,9%). La concentration de la solution du chlorure d'ytterbium a été vérifiée par évaporation et calcination à l'état d'oxyde. Les déterminations spectrophotométriques ont été effectuées à l'aide du spectrophotomètre Zeiss Jena VSU 1, en travaillant dans des cuves en quartz de 0,5 et 1 cm, entre les longueurs d'onde 360 et 660 mμ.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

I. *L'étude spectrophotométrique du système: $YbCl_3$-murexide-eau*

Dans le but d'établir les conditions optima nécessaires à notre étude, on a déterminé la variation de l'absorption des réactifs en fonction de la longueur d'onde entre $\lambda = 360$ mμ et $\lambda = 660$ mμ. Ainsi qu'on le voit dans la figure 1, (courbe *M*), l'absorption du murexide croît continuellement, de $\lambda = 360$ mμ jusqu'au maximum très accentué de $\lambda = 520$ mμ, après quoi l'absorption décroît en aboutissant à $\lambda = 660$ mμ, à des valeurs négligeables ; en ce qui concerne le chlorure d'ytterbium, il n'absorbe pas dans le visible.

Pour mettre en évidence le phénomène de complexation qui a lieu dans le système et pour obtenir quelques indications en ce qui concerne le rapport de formation du complexe, on a procédé à l'étude de la variation de l'absorption du mélange, en diverses proportions des réactifs, en fonction de λ.

Dans ce but on a travaillé sur 6 preuves, chacune contenant 3 ml de sol. de $YbCl_3$ M/1000 et 1,5 ; 3 ; 4,5 ; 6 ; 9 et 12 ml de sol. de murexide M/1000, en réalisant ainsi des mélanges de réactifs caractérisés par les rapports $YbCl_3$: murexide = 1 : 0,5 ; 1 : 1 ; 1 : 1,5 ; 1 : 2 ; 1 : 3 et 1 : 4.

Chaque preuve a été complétée, après avoir mélangé les réactifs, avec de l'eau distillée, au volume final de 25 ml. Les déterminations spectrophotométriques ont été effectuées en comparaison avec de l'eau distillée.

En examinant les courbes d'absorption de ces six preuves-mélange (fig. 1) on constate : les preuves caractérisées par les rapports $YbCl_3$: murexide = 1 : 0,5 ; 1 : 1 ; 1 : 1,5 et 1 : 2 présentent des courbes d'absorption semblables, caractérisées par un maximum à $\lambda = 450$ mμ, l'extinction étant plus grande dans le cas de la preuve $YbCl_3$: murexide = 1 :2 et décroissant successivement pour les rapports 1 : 1,5 ; 1 : 1 et 1 : 0,5.

Les preuves-mélange, caractérisées par les rapports $YbCl_3$: murexide = 1 : 3 et 1 : 4, présentent des maxima d'absorption déplacés vers le maximum d'absorption du murexide ($\lambda = 520$ mμ), à $\lambda = 480$ mμ pour le rapport 1 : 3 et à $\lambda = 483$ mμ pour le rapport 1 : 4.

Du fait que les preuves caractérisées par les rapports $YbCl_3$: murexide = 1 : 0,5 ; 1 : 1 ; 1 : 1,5 et 1 : 2 présentent un maximum situé à la même longueur d'onde $\lambda = 450$ mμ et que les preuves qui contiennent une quantité de murexide plus grande que celle qui correspond au rapport $YbCl_3$: murexide $= 1:2$ présentent des maxima d'absorption déplacés vers le maximum du murexide, on peut tirer la conclusion que dans ces conditions de pH (pH $= 4-5$), il se forme dans le système une seule combinaison complexe, caractérisée par le rapport de formation $YbCl_3$: murexide $= 1:2$.

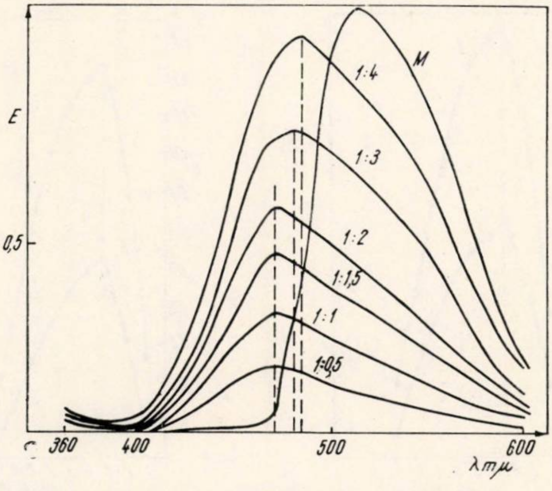


Fig. 1. — Variation de l'absorption du murexide (courbe *M*) et du mélange des réactifs, en fonction de λ.

Le maximum d'absorption caractéristique pour le complexe formé est situé à $\lambda = 450$ mμ. L'extinction lue dans le cas des preuves $YbCl_3$: murexide $= 1:0,5$; $1:1$; $1:1,5$ et $1:2$ est due seulement au complexe qui se trouve en quantité maximum dans la preuve caractérisée par le rapport $YbCl_3$: murexide $= 1:2$; dans le cas des preuves $YbCl_3$: murexide $= 1:3$ et $1:4$, l'extinction lue sur l'echelle du spectrophotomètre est due tant au complexe, qui se trouve en quantité égale à celle formée dans la preuve $YbCl_3$: murexide $= 1:2$, qu'à l'excès du murexide, qui provoque le déplacement du maximum de l'absorption vers le maximum du murexide.

L'étude spectrophotométrique quantitative du système, pour établir le rapport de formation du complexe, a été effectuée aussi par la méthode des « variations continues » - « Job »[5-8], la méthode du « rapport molaire »,[9] la méthode du « point isosbesthique »[10] et la « méthode des pentes ».[11]

L'étude de la réaction $YbCl_3$-murexide-eau par la méthode des « variations continues » - « Job » a été faite en travaillant avec des solutions équimolaires à $\lambda = 420$ mμ et $\lambda = 430$ mμ.

On a effectué des déterminations (la solution de $YbCl_3$ n'absorbant pas dans le visibile)—conformément à la méthode classique—en com-

---

[5] P. Job, *Compt. rend.*, **180**, 928 (1925).
[6] P. Job, *Ann. Chim.*, **9**, 113 (1928).
[7] I. Ostromjslenski, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **42**, 1332, 1500 (1910).
[8] W. C. Vosburgh et C. R. Cooper, *J. Chem. Soc.*, **63**, 437 (1941).
[9] J. H. Yoe et A. E. Harvay, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 648 (1948).
[10] E. Asmus, *Z. analyt. allg. Chem.*, **193**, 81 (1963).
[11] A. E. Harvey et D. L. Manning, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4488 (1950).

paraison avec des preuves témoin qui contiennent toute la quantité de murexide mise dans la preuve à mesurer (fig. 2, courbe *1* : $\lambda = 420$ mμ et courbe *2* : $\lambda=430$ mμ) de même que par rapport à des preuves témoin qui contiennent une quantité de murexide équivalente au murexide non complexé (fig. 3, courbe *1* : $\lambda = 420$ mμ et courbe *2* : $\lambda = 430$ mμ).

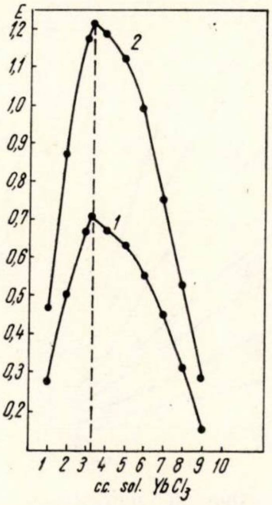


Fig. 2. — Etude du système $YbCl_3$: murexide par la méthode des variations continues (courbe *1* : $\lambda = 420$ mμ ; courbe *2* : $\lambda = 430$ mμ).

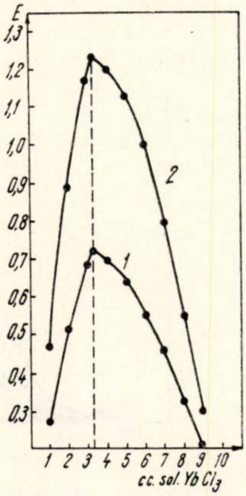


Fig. 3. — Les courbes « Job » pour le système $YbCl_3$-murexide à : $\lambda = 420$ mμ (*1*) et $\lambda = 430$ mμ (*2*).

La conclusion qu'on tire des données expérimentales représentées dans les figures 2, 3, du fait que dans tous les cas on obtient un accentué maximum pour la preuve qui contient 3,33 ml $YbCl_3$ M/1000 et 6,66 ml murexide M/1000, est que $YbCl_3$ forme avec le murexide (à cette concentration et au pH = 4—5) un complexe caractérisé par le rapport de formation $YbCl_3$: murexide = 1 : 2.

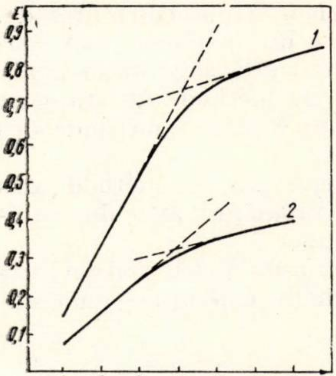


Fig. 4. — Etude du système par la méthode du « rapport molaire », à $\lambda=450$ mμ (*1*) et $\lambda = 430$ mμ(*2*).

La formation de ce composé a été vérifiée aussi par la méthode du «rapport molaire» en travaillant avec des solutions M/1000, dans des cuves en quartz de 0,5 cm à $\lambda = 450$ mμ (fig. 4, courbe *1*) et à $\lambda = 430$ mμ (fig. 4, courbe *2*).

Chaque preuve contient 2 ml sol. $YbCl_3$ et des quantités croissantes de murexide, le volume total de chaque preuve étant 10 ml.

Sur la figure 4 (courbes *1*, *2*) on constate en suivant les courbes qui représentent la variation de l'extinction en fonction de la quantité de murexide, un brusque changement de pente au rapport $YbCl_3$: murexide = 1 : 2, c'est-à-dire après avoir ajouté approx. 4 ml de murexide. Cela confirme de nouveau que le rapport de formation est : $YbCl_3$: murexide = 1 : 2.

L'étude de la réaction par la méthode du « point isosbesthique » a été effectuée en traçant les courbes d'absorption, entre $\lambda = 360$ mμ et $\lambda = 660$ mμ, pour dix preuves mélanges des réactifs, caractérisées par les rapports $YbCl_3$: murexide = 1 : 9 ; 2 : 8 ; 2,5 : 7,5 ; 3,33 : 6,66 ; 4 : 6 ; 5 : 5 ; 6 : 4 ; 7 : 3 ; 8 : 2 et 9 : 1.

Tableau 1

N°	λ mμ	Ytterbium dans la preuve à analyser γ/ml	Ytterbium déterminé par la méthode spectrophotométrique avec murexide γ/ml
1	450	10,38	10,20
2	450	12,11	11,95
3	450	13,84	14,01
4	450	15,57	15,74
5	420	10,38	10,20
6	420	12,11	11,94
7	420	13,84	13,50
8	420	15,57	15,91

Ainsi qu'on peut le constater (fig. 5), les courbes d'absorption qui correspondent aux rapports $YbCl_3$: murexide = 9 : 1 ; 8 : 2 ; 7 : 3 ; 6 : 4 ; 5 : 5 ; 4 : 6 et 3,33 : 6,66 se caractérisent par : *a.* elles ne s'entrecoupent pas et ne coupent pas la courbe d'absorption du murexide au même point ; *b.* elles présentent toutes un maximum à $\lambda = 450$ mμ (le maximum caractéristique du complexe) ; – *c.* les extinctions lues sont plus grandes à toutes les longueurs d'onde, dans le cas de la preuve $YbCl_3$: murexide = 3,33 : 6,66 (qui contient la quantité maximum du complexe) et décroissent pour les rapports 4 : 6 ; 5 : 5 ; 6 : 4 ; 7 : 3 ; 8 : 2 et 9 : 1, à la suite de la diminution de la quantité du complexe.

Au contraire, les courbes d'absorption obtenues pour les preuves qui contiennent une quantité de murexide plus grande que celle qui correspond au rapport $YbCl_3$: murexide = 1 : 2 (les courbes $YbCl_3$: murexide = 2,5 : : 7,5 ; 2 : 8 et 1 : 9) s'entrecoupent et coupent la courbe d'absorption du murexide au même point, en présentant des maxima d'absorption déplacés vers le maximum d'absorption du murexide, à savoir d'autant plus rapprochés de ce dernier que l'excès de murexide est plus grand (toutes les déterminations ont été faites en comparaison avec l'eau).

Les données expérimentales susmentionnées confirment le rapport de formation $YbCl_3$: murexide = 1 : 2, obtenu par les méthodes des « variations continues » et du « rapport molaire ».

L'étude de la réaction par la « méthode des pentes » a été faite, conformément à la méthode, en effectuant des mesures de l'extinction sur deux séries de preuves : l'une, dans laquelle on a maintenu constante et en grand excès la quantité de $YbCl_3$ en variant graduellement la quantité de murexide et une autre série de preuves dans lesquelles on a maintenu constante et en grand excès la quantité de murexide en variant la quantité de $YbCl_3$.

Les résultats expérimentaux obtenus pour la série de preuves qui contiennent la quantité constante de 2,5 ml murexide M/1 000 et les quantités variables de 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; etc. ml $YbCl_3$ M/1000 sont représentés dans la figure 6, par la droite *1*, caractérisée par un angle d'inclinaison vis-à-vis de l'axe $o-x$, α_1.

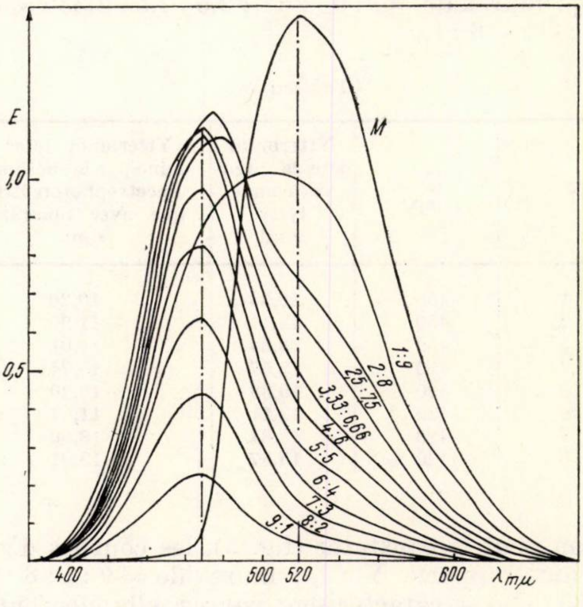


Fig. 5. — Etude du système $YbCl_3$-murexide par la méthode du « point isosbesthique ».

Les résultats obtenus dans la détermination de l'extinction pour l'autre série de preuves qui contiennent, de façon analogue, 2,5 ml $YbCl_3$ M/1000 et 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; etc. ml murexide M/1000, sont représentés dans la figure 6, par la droite *2*, inclinée vis-à-vis de l'axe $o-x$, avec l'angle α_2.

Du fait que le rapport des tangentes des angles α_1 et α_2, que forment les droites *1* et *2* avec l'axe $o-x$ est approx. égal à 2, $\left[\frac{tg_1}{tg_2} = 1,909\right]$, il s'ensuit que le rapport de formation du complexe est $YbCl_3$: murexide = 1 : 2, ce qui confirme les résultats obtenus par les autres méthodes.

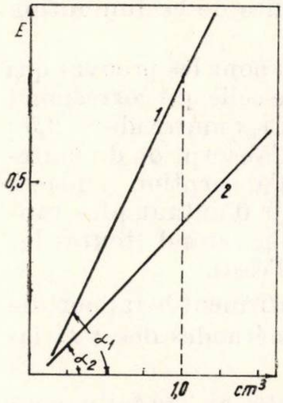


Fig. 6. — Etude du système : $YbCl_3$-murexide par la méthode des pentes.

II. *L'utilisation du murexide comme réactif de dosage spectrophotométrique des terres rares*

Dans le but d'utiliser la réaction de couleur qui a lieu comme résultat de la complexation des terres rares par le murexide, pour le dosage spectrophotométrique de ces derniers, on a vérifié l'applicabilité de la loi de Lambert-Beer, en effectuant des mesures sur le complexe de l'ytterbium à $\lambda = 450\ \mathrm{m}\mu$ (fig. 7,1); à $\lambda = 430\ \mathrm{m}\mu$ (fig. 7, 2) et à $\lambda = 420$ m (fig. 7,3).

Des données expérimentales, présentées dans la figure 7, on peut tirer la conclusion que le murexide peut être utilisé comme réactif de dosage spectrophotométrique de l'ytterbium, la limite inférieure, à partir de laquelle la méthode présente de la précision et conduit à des résultats quantitatifs, étant de 10γ/ml.

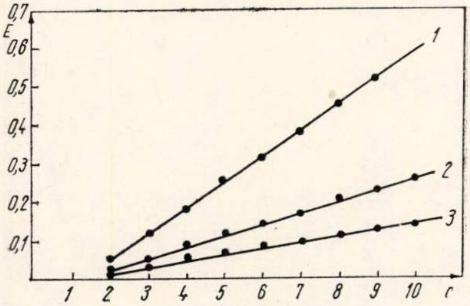


Fig. 7. — La loi de Lambert-Beer appliquée pour le système : $YbCl_3$-murexide à $\lambda = 450\mathrm{m}\mu$ (*1*); $\lambda = 430\ \mathrm{m}\mu$ (*2*) et $\lambda = 420\mathrm{m}\mu$ (*3*).

Le tableau 1 comprend quelques-uns des résultats obtenus au dosage spectrophotométrique de l'ytterbium avec le murexide, à $\lambda = 450\ \mathrm{m}\mu$ et à $\lambda = 420\ \mathrm{m}\mu$.

CONCLUSIONS

1. Le chlorure d'ytterbium forme avec le murexide, au pH $= 4-5$, un complexe soluble, de couleur jaune-orange, caractérisé par le rapport de formation $YbCl_3$: murexide $= 1:2$.
2. Le murexide peut être utilisé comme réactif pour le dosage spectrophotométrique de l'ytterbium, la limite inférieure, à partir de laquelle la méthode présente de la précision, étant de 10 γ/ml.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1159–1173 (1966)

L'ÉTUDE DU SYSTÈME AZOTATE D'URANYLE–ACIDE-*o*-AMINOPHÉNOL-*p*-SULFONIQUE

MARIA MAVRODIN

Institut de Chimie Inorganique de l'Académie, Bucarest

Reçu le 14 octobre 1966

On étudie, du point de vue spectrophotométrique, conductométrique et pH-métrique, la réaction entre l'azotate d'uranyle et l'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique. L'étude quantitative du système indique la formation de trois combinaisons complexes, stables en divers domaines de pH et qui correspondent aux rapports de formation : UO_2^{2+} : R = 1 : 1 (pH = 2,7) ; 1 : 2 (pH = 3,5 – 5) ; 1 : 1 (pH = 7–9).

Dans la deuxième partie du travail, l'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique est utilisé comme réactif pour le dosage spectrophotométrique de l'uranium (VI).

La présence de la fonction OH^-, près des fonctions sulfonique et aminique dans la molécule de l'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique confère à ce dernier beaucoup de possibilités pour former des complexes avec UO_2^{2+}, tant dans le milieu acide que dans le milieu neutre et basique.

Ainsi, en présence d'une quantité suffisante de complexant, la réaction de précipitation de l'ion uranyle avec NaOH est empêchée de se produire jusqu'à un $pH > 11$.

Etant donné la grande efficacité de l'utilisation de l'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique, comme agent de complexation pour l'uranium (VI), nous nous sommes proposé dans ce travail de :

A. mettre en évidence par des méthodes spectrophotométriques, conductométriques et pH-métriques, les phénomènes de complexation qui ont lieu dans le système dans un large domaine de pH ; établir les rapports de formation et obtenir des données sur la stabilité des complexes qui prennent naissance dans le système.

B. Etablir les meilleures conditions en vue de l'utilisation de l'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique comme réactif de dosage spectrophotométrique de l'uranium (VI).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Réactifs. On a utilisé des solutions M/25, M/30, M/60 et M/120 de l'azotate d'uranyle, préparées en dissolvant $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (*p.a.* Chemapol) exactement pesé, dans de l'eau distillée (pour les déterminations spectrophotométriques) et dans de l'eau bidistillée (pour les déterminations conductométriques et pH-métriques).

Le titre de ces solutions a été déterminé par évaporation et calcination directe à U_3O_8.

Pour éviter l'hydrolyse, les solutions d'azotate d'uranyle ont été utilisées 24 heures tout au plus, après avoir été préparées. L'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique de conc. M/25, M/30, M/60 et M/120 a été préparé en dissolvant la quantité respective d'acide de pureté *p. a.*

Le titre des solutions d'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique a été vérifié par titration potentiométrique avec NaOH.

Pour obtenir la valeur désirée du pH, on a utilisé des solutions de NO_3H M/5 et NaOH M/10. Les titrations conductométriques et les pH-métriques indirects ont été effectués avec des solutions M/10 de NaOH.

Appareils. Pour les mesures spectrophotométriques on a utilisé le spectrophotomètre Zeiss Jena VSU 1.

Les mesures conductométriques ont été effectuées en utilisant un pont à corde monté à une installation Tesla, composée d'un générateur de haute fréquence avec un oscillographe cathodique comme appareil de zéro.

La température a été maintenue à une valeur constante de 25°, à l'aide d'un thermostat Universal type U_8. Les déterminations pH-métriques ont été faites avec un pH-mètre MV_{11}, à l'échelle de pH de 0–14, avec une erreur de $\pm 0{,}02$ unité de pH, à une température constante (25°).

On a utilisé des électrodes de verre et de calomel. Les titrations ont été faites en agitant continuellement à l'aide d'un agitateur magnétique.

A. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

I. *L'étude spectrophotométrique*

Par l'étude spectrophotométrique du système nous avons déterminé :

a. la variation de l'absorption des réactifs, en fonction de λ ;

b. la variation de l'absorption du mélange des réactifs, en fonction de pH, dans le but d'établir le nombre des combinaisons complexes qui se forment dans le système ;

c. la stabilité des complexes en fonction du temps ;

d. les rapports de formation et les constantes de stabilité des complexes.

a. La variation de l'absorption des réactifs en fonction de λ, dans le domaine ultraviolet (fig. 1) et visible (fig. 2), a été déterminée dans le but d'établir les conditions optima nécessaires à l'étude quantitative du système.

On constate par les courbes que l'absorption de l'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique décroît continuellement de $\lambda = 300$ mμ vers $\lambda = 600$ mμ, en aboutissant, dans le visible, à des valeurs négligeables ; pour la solution de l'azotate d'uranyle nous avons retrouvé le maximum connu dans la littérature : à $\lambda = 420$ mμ.

b. L'étude de la variation de l'absorption du mélange des réactifs, en fonction de pH (fig. 3), indique la formation dans le système, de trois combinaisons complexes : une combinaison de couleur jaune, qui se forme lorsqu'on mélange les réactifs, stable dans le milieu fortement acide ($\mathrm{pH} = 2{,}7$) ; un autre composé d'un brun tirant sur le rouge, stable dans le domaine de pH = 3,5—5 et un troisième composé, coloré en jaune, stable dans le milieu basique, dans le domaine de pH = 7—9.

La courbe d'absorption, en fonction de pH, nous montre, du point de vue qualitatif, que les complexes existant dans les domaines de pH = = 3,5—5 et 7—9 sont beaucoup plus stables que le complexe qui se forme dans le milieu fortement acide (pH = 2,7), fait confirmé par le calcul des constantes de dissociation.

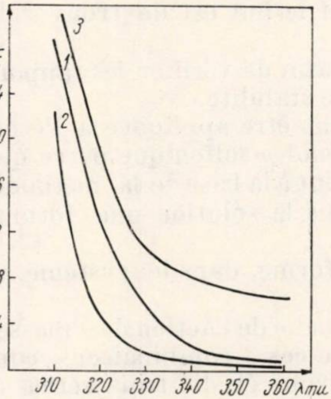


Fig. 1. — Courbe d'absorption, en ultraviolet, de la solution M/30 d'azotate d'uranyle (1) ; de la solution M/30 d'acide *o*-amino-phénol-*p*-sulfonique (2) et du complexe formé au pH = 2,7 (3).

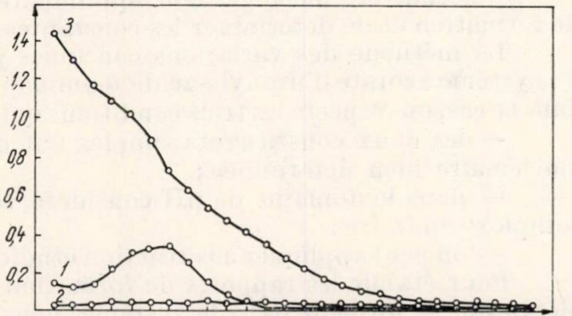


Fig. 2. — Courbe d'absorption, en visible, de la solution M/25 d'azotate d'uranyle (1) ; de la solution M/25 d'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique (2) et du complexe formé au pH=2,7 (3).

Les déterminations ont été effectuées sur des preuves qui contiennent 2 ml de solution d'azotate d'uranyle M/25 et 8 ml de solution d'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique M/25.

Au moment où les deux solutions sont mélangées, comme résultat de la formation du complexe jaune, stable dans le milieu fortement acide, le pH décroît de la valeur approx. 3,1 à la valeur 2,7.

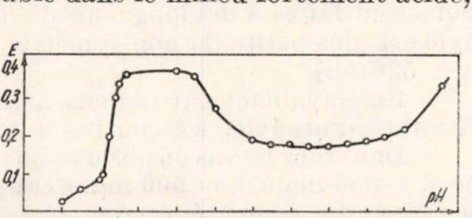


Fig. 3. — Variation de l'extinction en fonction de pH.

On a abaissé ensuite le pH (jusqu'au pH≃2), en ajoutant une solution d'acide azotique M/5 ; comme résultat, on observe la décoloration de la solution, comme effet de la destruction du complexe.

L'augmentation ultérieure du pH a été faite en ajoutant de la solution de NaOH M/10.

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide du papier indicateur Liphan.

c. Les recherches effectuées dans le but de déterminer l'influence du temps sur les réactions qui ont lieu dans le système ont conduit à la conclusion que, pour ces trois complexes, la réaction de formation se produit instantanément, les composés formés étant stables dans le temps (l'extinction, lue immédiatement après avoir mélangé les réactifs, se maintient, ensuite à une valeur constante).

d. L'étude quantitative du système a été faite par la méthode des variations continues $^{1-4}$ et comprend 2 parties :

—l'étude des mélanges équimolaires dont le but est de trouver les rapports de formation des complexes ;

—l'étude des mélanges non équimolaires afin de vérifier les rapports de formation et de déterminer les constantes de stabilité.

La méthode des variations continues peut être appliquée à l'étude du système azotate d'uranyle-acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique parce que, dans ce cas, on respecte les trois conditions qui sont à la base de la méthode :

— les deux constituants simples ont dans la solution une formule moléculaire bien déterminée ;

— dans le domaine de pH considéré, se forme, dans le système, un complexe unitaire ;

— on peut appliquer à la réaction étudiée la loi de l'action des masses.

Pour établir les rapports de formation de ces 3 combinaisons complexes qui se forment dans le système, nous avons étudié trois séries de solutions équimolaires qui correspondent aux domaines de pH, dans lesquels ces complexes présentent le maximum de stabilité.

L'étude des séries de solutions équimolaires, de conc. M/25 et M/30, effectuée au pH $= 2{,}7$ (le pH obtenu après avoir mélangé les réactifs), à de diverses longueurs d'onde (entre $\lambda = 370\ \text{m}\mu$ et $\lambda = 520\ \text{m}\mu$), ont conduit à la conclusion — ainsi qu'on le voit dans les figures 4 et 5 — que, dans ces conditions, a lieu la formation du complexe qui correspond au rapport molaire $UO_2^{+2} : R = 1:1$.

Le manque de symétrie des courbes (fig. 4) est dû au fait que, dans cette série de courbes, on a travaillé par rapport aux preuves témoin qui contiennent de l'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique (dans ce cas, pour les preuves qui contiennent de l'azotate d'uranyle en excès, on ajoute à l'absorption du complexe, l'absorption due à l'azotate d'uranyle).

La non-symétrie des courbes décroît à mesure que les déterminations sont faites à des longueurs d'onde où l'absorption de l'azotate d'uranyle est plus petite (la non-symétrie des courbes décroît de $\lambda = 420\ \text{m}\mu$ à $\lambda = 520\ \text{m}\mu$).

En travaillant par rapport à des preuves témoin, qui contiennent de l'azotate d'uranyle, les courbes « Job » deviennent symétriques (fig. 5).

Dans tous les cas on observe un aplatissement des maxima des courbes de $\lambda = 380\ \text{m}\mu$ à $\lambda = 500\ \text{m}\mu$. Cet aplatissement est dû au fait que l'absorption du composé étudié décroît continuellement de $\lambda = 380\ \text{m}\mu$ vers $\lambda = 500\ \text{m}\mu$, ainsi qu'on le voit dans la figure 2, courbe 3.

Le rapport de formation 1 :1 pour le composé stable, dans le milieu fortement acide, est confirmé aussi par la courbe d'absorption des mélanges, à diverses proportions des solutions équimolaires des réactifs (fig. 6).

---

[1] P. Job, *Compt. rend.*, **180**, 928 (1925).

[2] P. Job, *Ann. Chim.* (*France*), **9**, 113 (1928).

[3] I. O. Ostromysslenski, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **42**, 1332, 1500 (1910).

[4] W. C. Vosburgh et C. R. Cooper, *J. Chem. Soc.*, **63**, 437 (1941).

Ainsi qu'on le voit dans la figure 6, à toutes les longueurs d'onde, on retrouve l'absorption maximum pour le rapport UO_2^{+2} :R = 1 :1.

Ce rapport a été aussi vérifié par les résultats obtenus en utilisant la méthode du « rapport molaire », [5] qui est fondée sur la mesure de l'extinction, lorsqu'on varie la concentration de l'un des réactifs, en maintenant à une valeur constante la concentration de l'autre réactif.

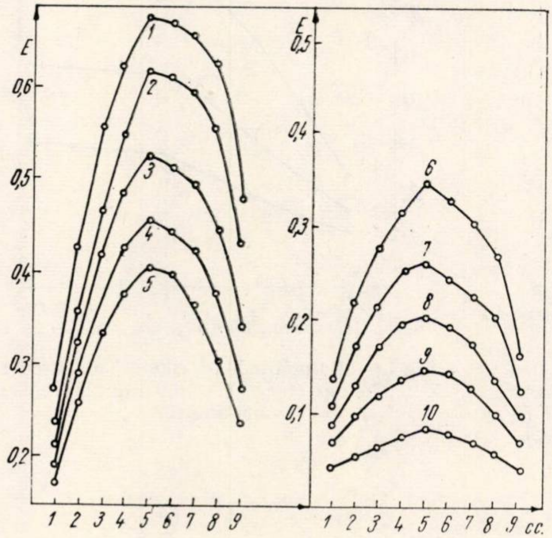


Fig. 4. — Courbe des variations continues « Job » à λ = 420 mμ (1) ; λ = 430 mμ (2) ; λ = 440 mμ (3) ; λ = 450 mμ (4) ; λ = 460 mμ (5) ; λ = 470 mμ (6) ; λ = 480 mμ (7) ; λ = 490 mμ (8) ; λ = 500 mμ (9) ; λ = 520 mμ (10).

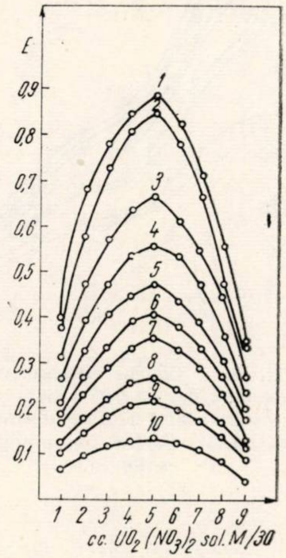


Fig. 5. — Courbe des variations continues « Job » à λ = = 370 mμ (1) ; λ = 380 mμ (2) ; λ = 400 mμ (3) ; λ = = 410 mμ (4) ; λ = 420 mμ (5) ; λ = 430 mμ (6) ; λ = = 450 mμ (7) ; λ = 470 mμ (8) ; λ = 480 mμ (9) ; λ = = 500 mμ (10).

En travaillant avec des solutions d'azotate d'uranyle et d' acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique M/30, à λ = 370 mμ, λ = 450 mμ et λ = 480 mμ, on constate que l'extinction croît jusqu'au rapport 1 :1 des réactifs : chaque preuve contient 5 ml sol. d'azotate d'uranyle, en restant ensuite à peu près constante (fig. 7).

Pour le composé stable, dans le domaine de pH = 3,5—5, l'étude spectrophotométrique analogue, effectuée à λ = 480 mμ avec des solutions M/120 (fig. 8, courbe 2) et à λ = 500 mμ avec des solutions M/30 (fig. 8, courbe 1), nous a fait conclure que, dans ces conditions de pH, le composé brun susmentionné correspond au rapport de formation UO_2^{+2} : R = 1 : 2 (fig. 8).

Pour caractériser le composé complexe stable, dans le domaine de pH = 3,5—5, on a déterminé sa courbe d'absorption dans le visible (fig. 9, la courbe 1).

---

[5] J. H. Yoe et A. E. Harvay, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 648 (1948).

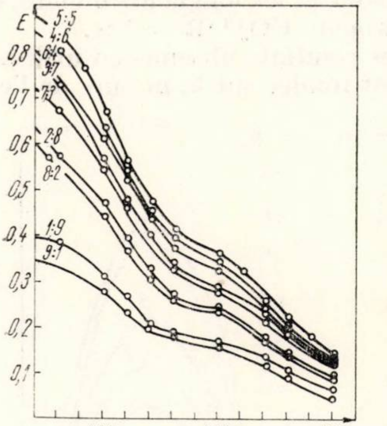


Fig. 6. — Courbe d'absorption des mélanges des réactifs à divers rapports (cc sol. M/30 d'azotate d'uranyle : cc sol. M/30 d'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique).

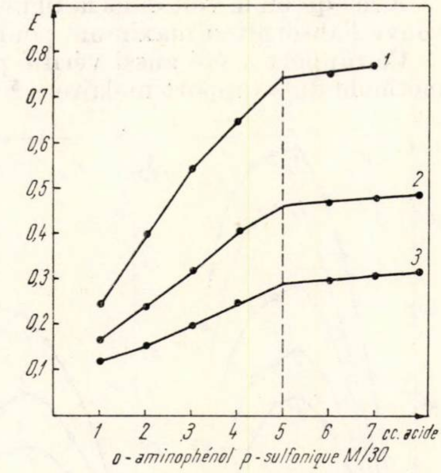


Fig 7. — La méthode du rapport molaire à : $\lambda = 370$ mμ (1) ; $\lambda = 450$ mμ (2) ; $\lambda = 480$ mμ (3)

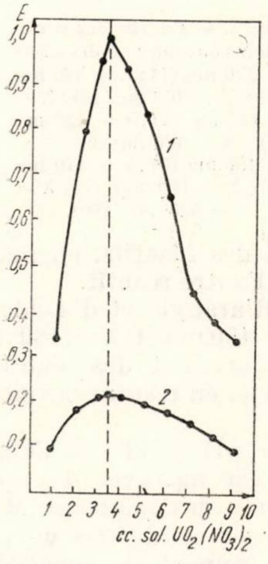


Fig. 8. — La courbe « Job » pour le système azotate d'uranyle — acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique ($pH = 3{,}5 - 5$) à : $\lambda = 500$ mμ (1) ; $\lambda = 480$ mμ (2).

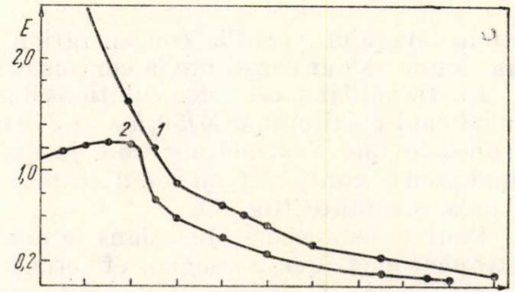


Fig. 9. — La courbe d'absorption du complexe stable au $pH = 3{,}5 - 5$ (1), et du complexe stable au $pH = 8$ (2).

En appliquant aussi la méthode des variations continues à l'étude du complexe jaune, stable dans le milieu basique, on a établi pour ce composé le rapport de formation $UO_2^{+2} : R = 1 : 1$ (fig. 10, courbe 1 : $\lambda = 460$ mμ ; courbe 2 : $\lambda = 480$ mμ ; courbe 3 : $\lambda = 500$ mμ).

Ce composé a été aussi caractérisé en déterminant sa courbe d'absorption dans le visible (fig. 9, courbe 2).

Conclusion. Les trois composés, formés dans le système et qui sont stables dans les domaines de pH = 2,7, 3,5—5 et 7—9, correspondent aux rapports de formation $UO_2^{+2} : R = 1 : 1$; 1 : 2 et 1 : 1.

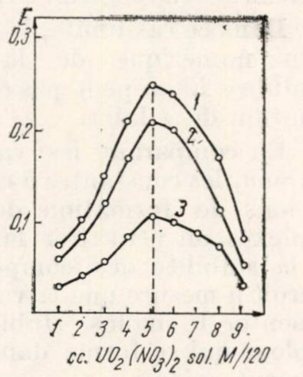


Fig. 10. — La courbe « Job » pour le système : azotate d'uranyle — acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique (pH = 7—9) à : $\lambda = 460$ mμ (1) ; $\lambda = 480$ mμ (2) et $\lambda = 500$ mμ (3).

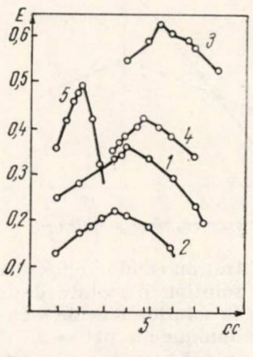


Fig. 11. — Les courbes « Job » obtenues en travaillant sur des solutions non équimolaires au : pH = 2,7 (1 et 2) ; pH = 4 (3 et 4) ; pH = 8 (5).

Ces rapports de formation ont été vérifiés, ainsi qu'il ressort des données expérimentales susmentionnées, dans des conditions de travail très variées, pour toutes les concentrations et les longueurs d'onde. Les constantes de stabilité de ces complexes ont été déterminées en appliquant la méthode des variations continues — solutions non équimolaires (fig. 11).

Dans le cas du complexe jaune, stable dans le milieu fortement acide, en utilisant les données expérimentales pour trouver la composition qui correspond au maximum (fig. 11, courbe 1 sol. M/60 d'azotate d'uranyle et sol. M/30 d'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique et la courbe 2 sol. M/120 d'azotate d'uranyle et sol. M/30 d'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique) et étant donné le rapport 1 : 1 pour la formation de ce complexe, nous avons obtenu pour la constante d'équilibre une valeur moyenne $K_m = 4{,}25.10^{-3}$.

Pour le complexe brun, stable dans le domaine de pH = 3,5—5, en travaillant aussi sur deux séries de solutions non équimolaires de concentrations égales aux concentrations utilisées pour le complexe stable dans le milieu fortement acide et, en utilisant les données expérimentales présentées dans la figure 11 (les courbes 3 et 4), on a obtenu pour la constante d'équilibre une valeur moyenne $K_m = 2{,}22.10^{-5}$.

L'étude des séries non équimolaires, appliquée au complexe stable dans le milieu basique, en travaillant avec des solutions M/120 d'azotate d'uranyle et M/30 d'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique, a démontré que ce composé est très peu dissocié, la composition qui correspond au maximum, déterminé expérimentalement, étant égale à la composition théorique, qui correspond à une réaction totale (en tenant compte des concentrations des solutions réactives) (fig. 11, courbe 5).

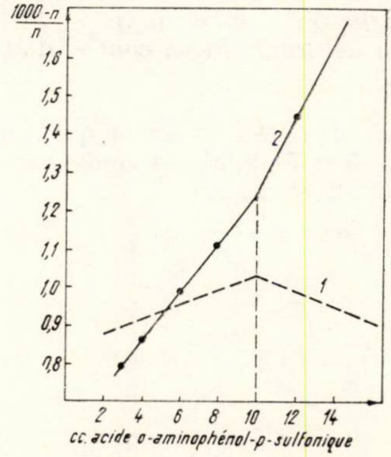


Fig. 12. — Titration conductométrique de 10 cc de solution d'azotate d'uranyle avec de la solution d'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique au pH = 2,7 (la courbe 1) et au pH = 8 (la courbe 2).

Dans ce cas limite, le calcul de la valeur numérique de la constante d'équilibre *K* ne peut pas être fait par l'équation de « Job ».

En comparant les valeurs obtenues pour les constantes d'équilibre des réactions de formation de ces trois complexes, on peut tirer la conclusion que la stabilité des composés formés s'accroît à mesure que la valeur du pH augmente, le moins stable étant le complexe qui se forme dans le milieu fortement acide.

Ces résultats confirment les données qualitatives obtenues par l'étude de la variation de l'extinction en fonction de pH.

II. *L'étude conductométrique et pH-métrique*

L'étude a été effectuée aussi bien par la titration directe des solutions de l'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique de différentes concentrations et valeurs de pH avec des solutions d'azotate d'uranyle (et inversement), que par la titration indirecte des mélanges, en diverses proportions, des réactifs avec NaOH.

Les titrations conductométriques directes, effectuées dans des conditions de pH qui correspondent au domaine d'existence de ces 3 composés complexes, ont confirmé les rapports de formation déterminés par voie spectrophotométrique de la façon suivante :

1. lorsqu'on fait la titration directe de la sol. M/30 d'azotate d'uranyle (la preuve contient 10 ml sol. d'azotate d'uranyle) avec une sol. M/30 d'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique, la courbe de titration présente un point angulaire qui correspond au rapport de formation $UO_2^{+2} : R = 1 : 1$ (fig. 12,*1*).

L'existence de ce seul point angulaire prouve que, dans ces conditions de pH (pH = 2,7) un seul composé unitaire se forme dans le système. Le fait que la conductibilité croît à mesure que le complexe se forme — quoique, par la formation de l'ion complexe, la charge des ions diminue — est dû à la dissociation puissante de NO_3H, qui prend naissance.

Cette croissance de la conductibilité pourrait être due aussi — l'ion d'uranyle étant facilement hydrolysable à des valeurs de $pH > 2,5$ — à la scission concomitante des ions de H^+ des molécules d'eau, à la suite de la formation d'un hydroxocomplexe.

Comme on le voit dans la figure 12,*1*, la croissance de la conductibilité, due à la mise en liberté des protons, à grande mobilité prévaut sur la décroissance de la conductibilité due à l'ion complexe.

2. La titration conductométrique de l'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique avec la sol. d'azotate d'uranyle M/30 (la preuve contient 10 ml sol. d'acide M/30), dans les conditions de pH correspondantes au domaine de stabilité du complexe brun ($pH = 3,5-5$), présente un point angulaire au rapport $UO_2^{+2} : R = 1 : 2$ (fig. 13).

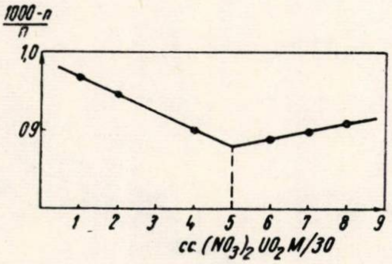


Fig. 13. — Titration conductométrique de 10 cc de solution M/30 d'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique avec de la solution M/30 d'azotate d'uranyle ($pH = 3,5-5$).

Dans ce cas, à mesure que l'ion complexe se forme, la conductibilité décroît, à la suite de la décroissance du nombre des ions.

3. La titration conductométrique de la solution d'azotate d'uranyle (la preuve contient 10 ml sol. d'azotate d'uranyle M/120) avec de l'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique M/120, effectuée dans le milieu basique, montre que, dans le domaine basique de pH, se forme dans le système un composé caractérisé par le rapport $UO_2^{+2} : R = 1 : 1$ (fig. 12,*2*).

La courbe de titration indique une grande croissance de la conductibilité à mesure que le complexe se forme. Cela pourrait être dû non pas seulement aux ions de H^+, mis en liberté, de la molécule du ligand pendant la complexation, mais aussi aux ions de H^+ scindés des molécules d'eau, à la suite de la formation d'un hydroxocomplexe.

Les déterminations pH-métriques et conductométriques indirectes ont été effectuées en travaillant sur des solutions M/30 et en traçant les courbes de titration du mélange des réactifs avec de l'hydroxyde de sodium (fig. 14 et fig. 15).

On a déterminé aussi, pour comparer, les courbes de titration avec NaOH M/10 de la solution M/30 de l'azotate d'uranyle, de l'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique M/30 et de l'acide azotique M/5 (fig. 14, les courbes 5,6 et 7).

Les déterminations conductométriques et pH-métriques ont été faites en des conditions identiques pour pouvoir étudier parallèlement les phénomènes de complexation, tels qu'ils se reflètent dans les valeurs de pH et de conductibilité.

Au moment où l'on mélange la solution de l'azotate d'uranyle avec celle de l'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique, à cause de la formation du complexe, la solution mélange se colore en jaune intense et le pH^+ décroît de 3,1 à 2,7, par suite du déplacement des ions de H^+ de la molécule du ligand.

Cet effet de la décroissance du pH pourrait être dû aussi, dans le cas de l'ion d'uranyle, facilement hydrolysable, à la scission concomitante

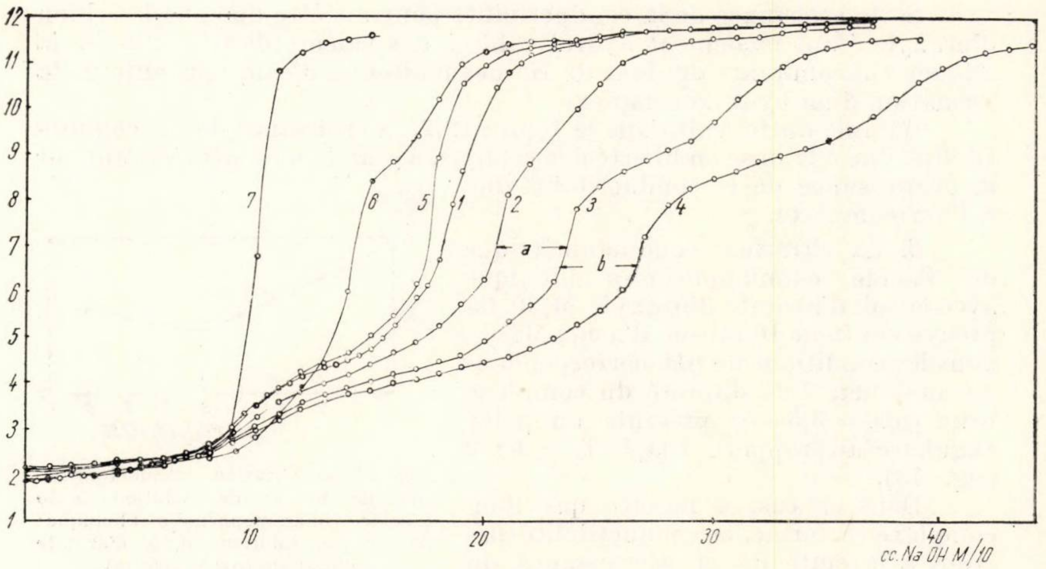


Fig. 14. — Titration pH - métrique du mélange, en diverses proportions, de l'azotate d'uranyle et de l'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique avec du NaOH.

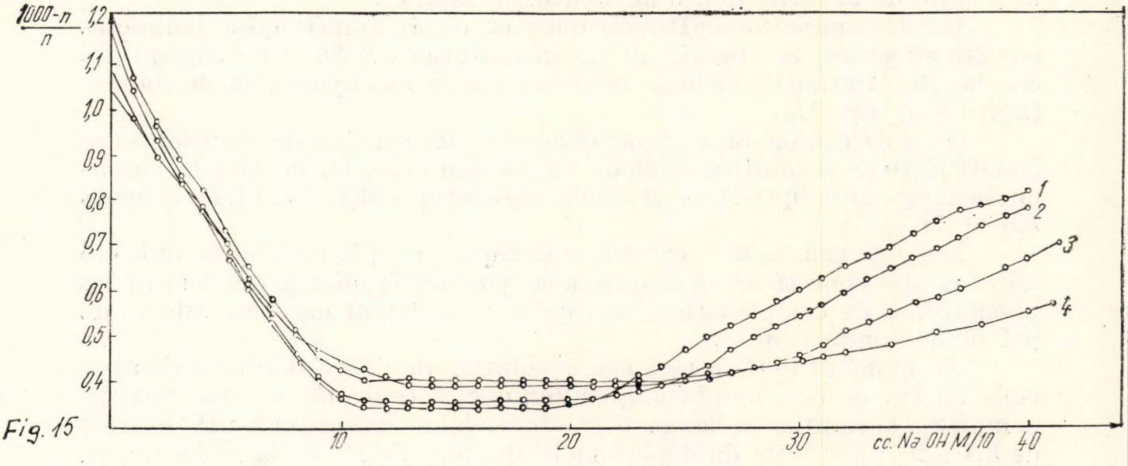


Fig. 15. — Titration conductométrique du mélange, en diverses proportions, de l'azotate d'uranyle et de l'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique.

des ions de H des molécules de l'eau d'hydratation, à la suite de la formation des hydroxocomplexes.

Pour pouvoir trouver, en titrant avec NaOH, le saut de pH ou de conductibilité, qui correspond à la formation du complexe stable dans le domaine de pH fortement acide (pH = 2,7), les preuves mélange ont été acidulées, avant la titration, avec de l'acide NO_3H M/5, jusqu'au pH = 2.

Après avoir ajouté de l'acide NO_3H, le complexe jaune, formé lorsqu'on a mélangé les deux solutions réactives, est détruit et la solution se décolore.

C'est le point initial à partir duquel on a commencé les titrations pH-métriques et conductométriques indirectes.

En étudiant les phénomènes de complexation qui ont lieu dans le système, en fonction de pH (fig. 14), on a constaté qu'au pH = 2,7, après une région tampon qui correspond à la neutralisation du NO_3H ajouté au commencement, la solution mélange se colore en jaune intense, à cause de la formation du complexe et sur les courbes de titration on peut observer un premier saut de pH.

Si l'on continue à ajouter du NaOH, les solutions mélange se colorent immédiatement en brun rougeâtre à cause de l'apparition d'un nouveau complexe et le saut de pH continue.

La couleur brun rougeâtre devient plus intense dans le domaine de pH = 3,5 — 5 (le domaine de stabilité maximum), les courbes présentant, dans cet intervalle, une région tampon.

A partir de pH = 5, l'intensité de la couleur brune rougeâtre commence à décroître et, après la valeur 6 du pH, la solution se décolore et devient jaune.

Sur les courbes on observe un saut de pH, qui marque le commencement du domaine de l'existence du complexe stable dans le milieu basique.

Il est intéressant de remarquer que, pendant la titration jusqu'aux valeurs de $pH > 11$, les solutions mélange qui correspondent aux courbes 2,3 et 4 restent claires, ce qui prouve encore une fois, qu'un puissant phénomène de complexation a lieu dans le système.

Le mélange qui correspond à la courbe 1, à cause de la quantité insuffisante du complexant, devient trouble comme résultat de la précipitation de l'UO_2^{+2} non complexé (la courbe 1, en sa partie finale, se superpose sur la courbe de titration de l'azotate d'uranyle).

En ce qui concerne les rapports de formation, des courbes de titration pH-métrique indirecte, on peut tirer des conclusions précises sur les combinaisons complexes stables dans les domaines de pH = 3,5—5 et 7—9.

Ainsi, la quantité de NaOH, qui se consomme à la titration, à partir du moment de l'apparition du complexe brun rougeâtre stable dans le domaine de pH = 3,5—5 et jusqu'au moment où la solution se décolore, devenant jaune (la courbe 3 de la formation du complexe), correspond, en rapportant à 1 UO_2^{+2}, à la neutralisation de 4 H^+ libérés (à la suite de la formation du complexe) des groupes oxhydryliques et sulfoniques des 2 molécules d'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique, ce qui confirme que le rapport de formation de ce complexe est : $UO_2^{+2} : R = 1 : 2$.

Pour le complexe stable dans le milieu basique, ainsi qu'on le voit dans la figure 14, dans le domaine de pH correspondant au saut qui marque la formation de ce complexe, la quantité de NaOH nécessaire à la titration du mélange : 10 ml sol. M/30 d'azotate d'uranyle + 20 ml sol. M/30 d'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique (courbe 3) se compose de la quantité de NaOH nécessaire à la titration du mélange : 10 ml sol. M/30 d'azotate d'uranyle + 10 ml sol. M/30 d'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique (courbe 2) à laquelle on ajoute la quantité de NaOH nécessaire à la titration de 10 ml sol. M/30 d'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique. De façon analogue, la courbe 4 diffère de la courbe 2 par la quantité de NaOH nécessaire à la titration de 20 ml sol. M/30 d'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique (la preuve 4 contient 10 ml sol. M/30 d'azotate d'uranyle + 30 ml sol. M/30 d'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique).

Des considérations susmentionnées, on tire la conclusion que les mélanges, qui correspondent aux courbes 3 et 4, contiennent, par rapport à la quantité nécessaire pour la formation du complexe (courbe 2), un excès de 10, respectivement 20 ml d'acide, le rapport des réactifs pour le complexe stable dans le milieu basique étant par conséquent égal à 1 :1.

En étudiant les phénomènes de complexation, qui ont lieu dans le système, à l'aide des données conductométriques obtenues à la titration avec NaOH (fig. 15) et en rapportant ces valeurs à celles du pH (fig. 14), on constate les suivantes :

— les courbes 1, 2, 3 et 4, correspondant aux mélanges considérés (les mêmes que dans le cas des titrations pH-métriques indirectes), présentent 3 régions distinctes, qui indiquent que dans le système se forment, en fonction du pH, trois composés complexes ;

— dans la première partie des courbes de titration, à mesure que l'on ajoute du NaOH, on constate la décroissance de la conductibilité à cause de la neutralisation du NO_3H ajouté au commencement et aussi à cause de la formation du complexe jaune stable dans le milieu acide ;

— après avoir ajouté 10 ml NaOH M/10, nécessaires à la neutralisation des 5 ml NO_3H M/5, ajoutés au commencement ($pH = 3-3{,}5$) la solution se colore en brun rougeâtre et la conductibilité reste rigoureusement constante dans la partie de la courbe qui correspond au domaine de l'existence de ce complexe ($pH = 3{,}5-5$).

Cette valeur constante de la conductibilité pourrait être expliquée par le fait que les ions de OH^- et Na^+, ajoutés par la titration, sont consommés pour la neutralisation des ions d'hydrogène qui prennent naissance à la suite de la complexation, ainsi que pour la formation du complexe.

En confirmant les données quantitatives obtenues par la titration pH-métrique indirecte, la quantité de NaOH, qui est consommée à partir du moment de l'apparition du complexe brun rougeâtre et jusqu'au moment où la solution se décolore devenant jaune (la partie de la courbe, caractérisée par une conductibilité constante), correspond, en rapportant à 1 mole de $(NO_3)_2UO_2$ à 4 mole de NaOH, servant à la titration de 4 H^+ qui proviennent des deux molécules d'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique.

Ces données confirment, pour le composé complexe stable dans le domaine de pH = 3,5—5, le rapport de formation $UO_2^{+2}:R = 1:2$.

Après la décoloration de la solution mélange, à la titration avec NaOH, la conductibilité commence à croître (saut de conductibilité qui marque la formation du complexe stable dans le milieu basique et qui correspond exactement au saut de pH déterminé à l'aide des données de la titration pH-métrique).

Cette croissance de la conductibilité, caractéristique pour la partie finale des courbes, est due, tant à la formation du complexe stable dans le milieu basique, qui a lieu avec la mise en liberté d'une partie de l'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique, qu'à l'hydroxyde de sodium en excès.

B. L'ACIDE *o*-AMINOPHÉNOL-*p*-SULFONIQUE, RÉACTIF POUR LE DOSAGE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DE L'URANIUM (VI)

Dans le but d'utiliser l'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique comme réactif de dosage spectrophotométrique de l'U⁻ (VI), on a vérifié l'applicabilité de la loi de Lambert-Beer dans les trois domaines de pH qui correspondent à la formation de ces trois composés qui prennent naissance dans le système. Dans ce but on a effectué trois séries de déterminations dans les domaines de pH = 2,7 ; 3,5—5 ; et 7—9 (le pH = 2,7 a été réalisé en mélangeant les réactifs ; les pH = 3,5—5 et 7—9 ont été obtenus en ajoutant de la solution de NaOH).

Par les données représentées dans la figure 16 (pH = 2,7 : 1,1′, 1″ ; pH = 3,5—5 : 2 ; pH = 7—9 : 3,3′) on peut constater que la loi Lambert-Beer est vérifiée à de diverses longueurs d'onde, dans tous ces trois domaines de pH, les mesures effectuées au pH = 3,5—5 présentant l'avantage d'une plus grande sensibilité ; en échange, le travail au pH = 2,7 permet, sans aucun risque, le dosage de l'uranium (VI) en présence du thorium.

Les résultats obtenus au dosage de l'uranium (VI) au pH = 2,7, en travaillant à λ = 360 mμ, sont représentés dans les tableaux 1 (pour l'uranium se trouvant seul dans la solution) et 2 (pour l'uranium se trouvant en présence des terres rares et du thorium).

De façon analogue, les résultats obtenus, en travaillant au pH = 4, sont représentés dans les tableaux 3 et 4.

Les données des tableaux montrent que la limite inférieure à partir de laquelle la méthode présente une bonne précision, est d'environ 30 γ U/ml (pour les mesures effectuées au pH = 2,7) et 20 γ U/ml pour celles faites au pH = 3,5—5.

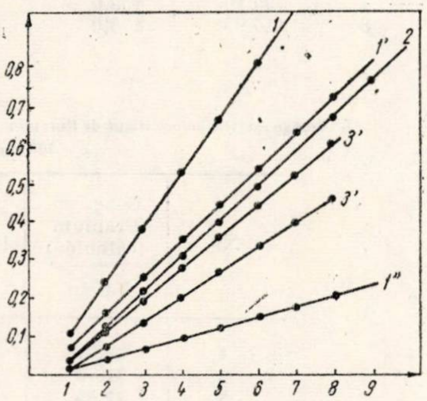


Fig. 16. — La loi de Lambert-Beer appliquée à diverses longueurs d'onde pour le domaine de pH = 2,7 (1,1′et 1″) ; pH = = 3,5—5 (2) et pH = 7—9 (3 et 3′).

Tableau 1

Le dosage spectrophotométrique de l'uranium (VI) avec de l'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique au pH = 2, 7
(λ = 360mμ ; K_m = 1452 ; d = 0,5 cm)

N°	Conc. en Uranium (calculée) γ_U/ml	Extinction	Uranium Conc. molaire calculée Mole/l	Uranium Conc. molaire trouvée Mole/l
1	31,70	0,096	0,0001332	0,0001322
2	47,55	0,145	0,0001998	0,0001997
3	63,40	0,192	0,0002664	0,0002644
4	79,25	0,240	0,0003330	0,0003305
5	95,10	0,288	0,0003996	0,0003966
6	110,95	0,335	0,0004662	0,0004614
7	126,80	0,385	0,0005328	0,0005303
8	142,65	0,430	0,0005994	0,0005922

Tableau 2

Le dosage spectrophotométrique de l'uranium (VI) avec de l'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique, en présence des terres rares et du thorium au pH = 2.7
(λ = 360 mμ ; K_m = 1452 ; d = 0,5 cm)

N°	Conc. en Uranium (calculèe) γ_U/ml	Conc. en terres rares et en thorium γ/ml	l'élément en présence	Extinction	Uranium Conc. molaire calculée Mole/l	Uranium Conc. molaire trouvée Mole/l
1	31,70	30,8	Th	0,098	0,0001332	0,0001349
2	47,55	61,6	Th	0,148	0,0001998	0,0002038
3	63,40	123,2	Th	0,195	0,0002664	0,0002685
4	110,95	246,4	Th	0,340	0,0004662	0,0004683
5	47,55	69,0	La	0,146	0,0001998	0,0002011
6	63,40	70,0	Pr	0,194	0,0002664	0,0002672
7	95,10	152,0	Eu	0,290	0,0003996	0,0003994
8	110,95	173,0	Yb	0,338	0,0004662	0,0004655

Tableau 3

Le dosage spectrophotométrique de l'uranium (VI) avec de l'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique au pH = 4
(λ = 360 mμ ; K_m = 2648 ; d = 0,5 cm)

N°	Conc. en Uranium (calculée) γ_U/ml	Extinction	Uranium Conc. molaire calculée Mole/l	Uranium Conc. molaire trouvée Mole/l
1	23,77	0,130	0,0000999	0,0000981
2	31,70	0,177	0,0001332	0,0001336
3	47,55	0,265	0,0001998	0,0002001
4	63,40	0,354	0,0002664	0,0002673
5	79,25	0,440	0,0003330	0,0003323
6	87,17	0,480	0,0003663	0,0003625
7	95,10	0,528	0,0003996	0,0003987
8	110,95	0,610	0,0004662	0,0004607

Tableau 4

Le dosage spectrophotométrique de l'uranium (VI) avec de l'acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique en présencer des terres rares au pH = 4
(λ = 360mμ ; K_m = 2648 ; d = 0,5 cm)

Nº	Conc. en Uranium (calculée) γ_U/ml	Conc. en terres rares γ/ml	L'élément en présence	Extinction	Uranium Conc. molaire	
					calculée Mole/l	trouvée Mole/l
1	47,55	69	La	0,267	0,0001998	0,0002016
2	95,10	138	La	0,532	0,0003996	0,0004017
3	31,70	70	Pr	0,180	0,0001332	0,0001359
4	63,40	70	Pr	0,356	0,0002664	0,0002688
5	79,25	72	Nd	0,442	0,0003330	0,0003338
6	87,17	144	Nd	0,484	0,0003663	0,0003655
7	63,40	76	Eu	0,357	0,0002664	0,0002696
8	110,95	152	Eu	0,616	0,0004662	0,0004652
9	95,10	150	Sm	0,532	0,0003996	0,0004017
10	87,17	173	Yb	0,485	0,0003663	0,0003663

En conclusion, ce qui caractérise la méthode de dosage proposée est qu'elle permet la détermination quantitative de l'uranium (VI) dans un large domaine de pH, avec une bonne sensibilité et une très grande sélectivité, la plupart des cations qui se trouvent habituellement près de l'uranium (VI) ne présentant aucune interférence.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1175–1191 (1966)

ON THE RULE OF AVERAGE ENVIRONMENT

C. I. LEPĂDATU

Centre of Inorganic Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania, Bucharest

Received February 15, 1966

It is shown that Tsuchida's rule of average environment is verified by the orbital energies provided that the electronic configuration d^n of the central ion, has an orbitally nondegenerate ground state in the octahedral symmetry. For the Slater-Condon energies, the rule is a good approximation provided that the ligands have close "σ" antibonding powers, differing only in their "π" contributions. The reverse case is also valid. It has shown that Tsuchida's rule is a particular case of a more general rule of average environment valid for an orthoaxial chromophore with the six ligands differing from one another.

In the electronic spectroscopy of the coordination compounds, the so-called rule of average environment is well known. The rule has been experimentally found by Ryutaro Tsuchida and may be briefly formulated as follows [1,2]:
"The wave numbers of the absorption bands of $[Ma_nb_{6-n}]$ complexes approximately are situated at

$$\tilde{\nu}(Ma_nb_{6-n}) \simeq \frac{n}{6}\tilde{\nu}(Ma_6) + \frac{6-n}{6}\tilde{\nu}(Mb_6) \tag{1}$$

interpolated between the wave numbers of the pure octahedral complexes Ma_6 and Mb_6".

This empirical rule is well verified by the Cr(III), Co(III) and Ni(II) chromophores and has allowed the arrangement of the ligands in a spectrochemical series[3] by the analysis of spectral shifts observed in $[Co(III)(NH_3)_5X]$.

In the following, we shall attempt to demonstrate it theoretically and to see at the same time its limits of applicability. Furthermore, we shall prove that the average environment rule valid for $[Ma_nb_{6-n}]$ is only a particular case of a more general rule which will be formulated

---

[1] C. K. Jorgensen, "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes", Pergamon Press, Oxford, 1962.

[2] H. H. Schmidtke, "Electronic Absorption Spectroscopy", contribution to "Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry", edited by H. A. O. Hill and P. Day, Interscience Publ., London (preprint).

[3] R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **13**, 436 (1938).

within this work. Since the rule of average environment is valid for all the absorption bands due to the ligand field, equation 1 may be therefore applied separately to both orbital and Slater-Condon energies.

Part I deals with the orbital energy and part II with the Slater-Condon energy and other spectral quantities connected with it, such as Stevens' delocalization coefficients and electron densities on the "d" metal orbitals.

I. THE ORBITAL ENERGY

For the orbital energy, Tsuchida's rule becomes [4]

$$\Delta\,(\mathrm{Ma_n\,b_{6-n}}) \simeq \frac{n}{6}\,\Delta_0^a + \frac{6-n}{6}\,\Delta_0^b \tag{2}$$

where Δ, Δ_0^a and Δ_0^b are the orbital energies in $[\mathrm{Ma_nb_{6-n}}]$, $\mathrm{Ma_6}$ and $\mathrm{Mb_6}$ respectively.

To demonstrate equation (2), we use an M.O. approximation [5–12] recently developed under the name of Angular Overlap Model (A.O.M. or Ξ^2 method).

In this approximation, the antibonding energies are expressed as a product of an angular and radial part

$$\sum \sum_{j=1}^{N} N_\lambda^2\,\sigma_j^*\,F\,(M, X_j)\,F\,(M', X_j)\,, \tag{3}$$

where $\sigma_j^* = S_{MX_j}^{*2}\,H^2\,(X_j)\,/H\,(M) - H\,(X_j)$ is the radial contribution from the j-th ligand ($S_{MX_j}^*$ — overlap integral, $H(M)$, $H(X_j)$ — diagonal elements of one-electron energy of the metal and ligand orbitals respectively), F — the angular overlap integrals between the central ion "l" shell containing orbitals M and M′ and X_j-ligand orbital, N_λ^2 — a normalization constant ($N_\sigma^2 = 2l + 1$, $N_\pi^2 = 2\,(2l + 1)\,l\,(l + 1)$. For the metal ion "l"-shell, the first summation covers $2l + 1$ values and the second one the contribution from the N ligands in the chromophore. For practical purposes, it is convenient to include the normalization constant N_λ^2 into the radial contribution

$$\sum \sum_{j=1}^{N} e_{\sigma(\pi)}^{j}\,F\,(M, X_j)\,F\,(M', X_j), \tag{4}$$

where $e_{\sigma(\pi)}^j = N_{\sigma(\pi)}^2\,\sigma_j^*$ represents the radial parameters related to the "σ" or "π" bonding.

---

[4] B. N. Figgis and J. Lewis in "Technique of Inorganic Chemistry", vol. 4, edited by H. B. Jonassen and A. Weissberger, Interscience Publ., 1965, p. 192.

[5] C. K. Jorgensen, R. Pappalardo and H. H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1422 (1963).

[6] C. K. Jorgensen and H. H. Schmidtke, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), **38**, 118 (1963).

[7] P. Day and C. K. Jorgensen, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 6226.

[8] H. H. Schmidtke, *Z. Naturforsch.*, **19a**, 1502 (1964).

[9] C. E. Schäffer and C. K. Jorgensen, *Mol. Phys.*, **9**, 401 (1965).

[10] C. E. Schäffer and C. K. Jorgensen, *Mat. Fys. Medd. Dan Vid. Selsk.*, **34**, 13 (1965).

[11] C. K. Jorgensen, *J. de Phys.*, **26**, 825 (1965).

[12] C. E. Schäffer, *Theor. Chim. Acta*, **4**, 166 (1966).

Further details regarding the Angular Overlap Model and especially the properties of angular overlap integrals, may be found in references [9–12].

Let us consider the electronic configurations d^3, d^8 and d^6 (low spin), for which the average environment rule is well verified. We must observe that all these configurations have orbitally nondegenerate ground states in the octahedral symmetry. This fact, as we shall see later, is essential in the question how and in which cases the rule may be applied.

It must be mentioned just from the start that the rule of average environment may be applied provided that the differences between the $\sigma(\pi)$ antibonding powers of the ligands do not cause splittings in the absorption bands of $[Ma_n b_{6-n}]$. Therefore, the departure of $[Ma_n b_{6-n}]$ from the octahedral environment may be treated perturbationally. In order to find the orbital energies corresponding to the spin allowed transitions in $[Ma_n b_{6-n}]$, where the central ion has an electronic configuration d^3, d^8 or d^6 as zero-order wavefunctions, we use the eigenfunctions from the octahedral symmetry. These eigenfunctions are given in table 1.

Table 1

wavefunctions \ transitions	$d^3\ {}^4A_{2g} \rightarrow$	$d^8\ {}^3A_{2g} \rightarrow$	$d^6\ {}^1A_{1g} \rightarrow$
$\psi(d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2})$	$a_1 = a_2 = -\frac{1}{2}$	$a_1 = a_2 = -\frac{1}{2}$	$a_1 = a_2 = \frac{1}{2}$
$a_1\psi(d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}) + b_1\psi(d_{xz} \rightarrow d_{z^2})$	$b_1 = -b_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}$	$-b_1 = b_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}$	$b_1 = b_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}$
$a_2\psi(d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}) + b_2\psi(d_{yz} \rightarrow d_{z^2})$	$\rightarrow {}^4T_{2g}$	$\rightarrow {}^3T_{2g}$	$\rightarrow {}^1T_{1g}$
$\psi(d_{xy} \rightarrow d_{z^2})$	$a_1 = a_2 = -\frac{1}{2}$	$a_1 = a_2 = -\frac{1}{2}$	$a_1 = a_2 = -\frac{1}{2}$
$b_2\psi(d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}) + a_2\psi(d_{xz} \rightarrow d_{z^2})$	$b_1 = -b_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}$	$-b_1 = b_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}$	$b_1 = b_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}$
$b_1\psi(d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}) + a_1\psi(d_{yz} \rightarrow d_{z^2})$	$\rightarrow {}^4T_{1g}$	$\rightarrow {}^3T_{1g}$	$\rightarrow {}^1T_{2g}$
$\psi(d_{xz}\,d_{yz} \rightarrow d_{z^2}\,d_{x^2-y^2})$			
$\psi(d_{xz}\,d_{xy} \rightarrow d_{z^2}\,d_{x^2-y^2})$			
$\psi(d_{yz}\,d_{xy} \rightarrow d_{z^2}\,d_{x^2-y^2})$	$\rightarrow {}^4T_{1g}$	$\rightarrow {}^3T_{1g}$	$\rightarrow {}^1T_{2g}$

In table 1, a_1, b_1, a_2 and b_2 are the coupling coefficients obtained for each electronic configuration from the transformation properties of the "d"-wavefunctions under the elements of O_h group (more exactly under $\hat{C}_3$-threefold axis).

As to the orbital pattern, the "σ" and "π" antibonding energies in $[Ma_n b_{6-n}]$, expressed in the radial parameters $e^j_{\sigma(\pi)}$ are

$$\begin{aligned}
E(d_{z^2}) &= n_1 e^a_\sigma + n'_1 e^b_\sigma \\
E(d_{x^2-y^2}) &= n_2 e^a_\sigma + n'_2 e^b_\sigma \\
E(d_{xy}) &= n_3 e^a_\pi + n'_3 e^b_\pi \\
E(d_{xz}) &= n_4 e^a_\pi + n'_4 e^b_\pi \\
E(d_{yz}) &= n_5 e^a_\pi + n'_5 e^b_\pi
\end{aligned}$$

For different $[Ma_nb_{6-n}]$ complexes, the coefficients n_i and n_i' are given in table 2.

Table 2

$n_i\, n_i'$	*cis* $[Ma_4b_2]$		*trans* $[Ma_4b_2]$		*fac.* $[Ma_3b_3]$		*mer.* $[Ma_3b_3]$		$[Ma_5b_1]$		Ma_6		Mb_6	
$n_1\, n_1'$	$\frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	2	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	2	1	3	0	0	3
$n_2\, n_2'$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	3	0	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	3	0	3	0	0	3
$n_3\, n_3'$	2	2	4	0	2	2	2	2	4	0	4	0	0	4
$n_4\, n_4'$	3	1	2	2	2	2	3	1	3	1	4	0	0	4
$n_5\, n_5'$	3	1	2	2	2	2	1	3	3	1	4	0	0	4

The chromophores of general formulae $[Ma_2b_4]$ and $[Ma_1b_5]$ were not included in table 2, since the coefficients n_i and n'_i are the same as for $[Ma_4b_2]$ and $[Ma_5b_1]$, if we substitute "a" for "b" and "b" for "a".

With the results from tables 1, 2, the orbital energies in $[Ma_n\, b_{6-n}]$ chromophores are found using the procedure adopted by several authors [13-15] for estimating the one-electron transitions. The results are summarized in tables 3—8.

The orbital energies of the spectral terms from tables 3—8 coincide with those calculated by the originators of the Angular Overlap Model [10] for d^3 and d^6, when $e_\pi^a = 0$ (the authors have calculated both the diagonal and nondiagonal energies, but in a first-order approximation, especially for complexes belonging to high symmetry groups, the last energies can be neglected).

The spectral terms from O_h, as may be easily seen, are generally split in the symmetry of the $[Ma_n\, b_{6-n}]$ chromophores, their splittings being equal to the difference between the orbital energies of the new spectral terms obtained. If the ligands "a" and "b" have close $\sigma(\pi)$ antibonding powers, these splittings practically do not occur in the spectra. In this case one may find an energy as the arithmetical mean of all orbital energies corresponding to the new spectral terms from $[Ma_n\, b_{6-n}]$. The mean energy thus obtained, will represent the orbital energy in the $[Ma_nb_{6-n}]$ chromophores.

Let us take an example: in *cis*-$[Ma_4b_2]$ (C_{2v} point group), the spectral term $^4T_{2g}$ for d^3 splits into three terms $^4A_1$, $^4A_2$ and $^4B_2$ (table 3). The arithmetical mean of their orbital energies is equal to

---

[13] J. S. Griffith and L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4981.

[14] H. Yamatera, *Naturwiss.*, **44**, 375 (1957).

[15] H. Yamatera, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 95 (1958).

Table 3

cis **[Ma_4b_2] (C_{2v} group)**

spectral terms in O_h			spectral terms in C_{2v}			orbital energies	
d^3	d^8	d^6	d^3	d^8	d^6	in O_h	in C_{2v}
$^4T_{2g}$	$^3T_{2g}$	$^1T_{1g}$	$^4A_1$	$^3A_1$	$^1B_1$	Δ_0	$\frac{3}{2}e_\sigma^a + \frac{3}{2}e_\sigma^b - 2e_\pi^a - 2e_\pi^b$
			$^4A_2$	$^3A_2$	$^1A_2$		$\frac{9}{4}e_\sigma^a + \frac{3}{4}e_\sigma^b - 3e_\pi^a - e_\pi^b$
			$^4B_2$	$^3B_2$	$^1B_2$		$\frac{9}{4}e_\sigma^a + \frac{3}{4}e_\sigma^b - 3e_\pi^a - e_\pi^b$
$^4T_{1g}$	$^3T_{1g}$	$^1T_{2g}$	$^4B_1$	$^3B_1$	$^1A_1$	Δ_0	$\frac{5}{2}e_\sigma^a + \frac{1}{2}e_\sigma^b - 2e_\pi^a - 2e_\pi^b$
			$^4A_2$	$^3A_2$	$^1A_2$		$\frac{7}{4}e_\sigma^a + \frac{5}{4}e_\sigma^b - 3e_\pi^a - e_\pi^b$
			$^4B_2$	$^3B_2$	$^1B_2$		$\frac{7}{4}e_\sigma^a + \frac{5}{4}e_\sigma^b - 3e_\pi^a - e_\pi^b$
$^4T_{1g}$	$^3T_{1g}$	$^1T_{2g}$	$^4B_1$	$^3B_1$	$^1A_1$	$2\Delta_0$	$4e_\sigma^a + 2e_\sigma^b - 6e_\pi^a - 2e_\pi^b$
			$^4A_2$	$^3A_2$	$^1A_2$		$4e_\sigma^a + 2e_\sigma^b - 5e_\pi^a - 3e_\pi^b$
			$^4B_2$	$^3B_2$	$^1B_2$		$4e_\sigma^a + 2e_\sigma^b - 5e_\pi^a - 3e_\pi^b$

Table 4

trans. **[Ma_4b_2] (D_{4h} group)**

spectral terms in O_h			spectral terms in D_{4h}			orbital energies	
d^3	d^8	d^6	d^3	d^8	d^6	in O_h	in D_{4h}
$^4T_{2g}$	$^3T_{2g}$	$^1T_{1g}$	$^4B_{2g}$	$^3B_{2g}$	$^1A_{2g}$	Δ_0	$3e_\sigma^a - 4e_\pi^a$
			^4E_g	^3E_g	^1E_g		$\frac{3}{2}e_\sigma^a + \frac{3}{2}e_\sigma^b - 2e_\pi^a - 2e_\pi^b$
$^4T_{1g}$	$^3T_{1g}$	$^1T_{2g}$	$^4A_{2g}$	$^3A_{2g}$	$^1B_{2g}$	Δ_0	$e_\sigma^a + 2e_\sigma^b - 4e_\pi^a$
			^4E_g	^3E_g	^1E_g		$\frac{5}{2}e_\sigma^a + \frac{1}{2}e_\sigma^b - 2e_\pi^a - 2e_\pi^b$
$^4T_{1g}$	$^3T_{1g}$	$^1T_{2g}$	$^4A_{2g}$	$^3A_{2g}$	$^1B_{2g}$	$2\Delta_0$	$4e_\sigma^a + 2e_\sigma^b - 4e_\pi^a - 4e_\pi^b$
			^4E_g	^3E_g	^1E_g		$4e_\sigma^a + 2e_\sigma^b - 6e_\pi^a - 2e_\pi^b$

Table 5

fac. **[Ma_3b_3] (C_{3v} group)**

spectral terms in O_h			spectral terms in C_{3v}			orbital energies	
d^3	d^8	d^6	d^3	d^8	d^6	in O_h	in C_{3v}
$^4T_{2g}$	$^3T_{2g}$	$^1T_{1g}$	$^4A_1$	$^3A_1$	$^1A_2$	Δ_0	$\frac{3}{2}e_\sigma^a + \frac{3}{2}e_\sigma^b - 2e_\pi^a - 2e_\pi^b$
			^4E	^3E	^1E		$\frac{3}{2}e_\sigma^a + \frac{3}{2}e_\sigma^b - 2e_\pi^a - 2e_\pi^b$
$^4T_{1g}$	$^3T_{1g}$	$^1T_{2g}$	$^4A_2$	$^3A_2$	$^1A_1$	Δ_0	$\frac{3}{2}e_\sigma^a + \frac{3}{2}e_\sigma^b - 2e_\pi^a - 2e_\pi^b$
			^4E	^3E	^1E		$\frac{3}{2}e_\sigma^a + \frac{3}{2}e_\sigma^b - 2e_\pi^a - 2e_\pi^b$
$^4T_{1g}$	$^3T_{1g}$	$^1T_{2g}$	$^4A_2$	$^3A_2$	$^1A_1$	$2\Delta_0$	$3e_\sigma^a + 3e_\sigma^b - 4e_\pi^a - 4e_\pi^b$
			^4E	^3E	^1E		$3e_\sigma^a + 3e_\sigma^b - 4e_\pi^a - 4e_\pi^b$

Table 6

mer. **[Ma_3b_3] (C_{2v} group)**

spectral terms in O_h			spectral terms in C_{2v}			orbital energies	
d^3	d^8	d^6	d^3	d^8	d^6	in O_h	in C_{2v}
$^4T_{2g}$	$^3T_{2g}$	$^1T_{1g}$	$^4A_2$	$^3A_2$	$^1A_2$	Δ_0	$\frac{3}{2}e_\sigma^a + \frac{3}{2}e_\sigma^b - 2e_\pi^a - 2e_\pi^b$
			$^4B_2$	$^3B_2$	$^1B_2$		$\frac{3}{2}e_\sigma^a + \frac{3}{2}e_\sigma^b - e_\pi^a - 3e_\pi^b$
			$^4B_1$	$^3B_1$	$^1B_1$		$\frac{3}{2}e_\sigma^a + \frac{3}{2}e_\sigma^b - 3e_\pi^a - e_\pi^b$
$^4T_{1g}$	$^3T_{1g}$	$^1T_{2g}$	$^4A_2$	$^3A_2$	$^1A_2$	Δ_0	$\frac{3}{2}e_\sigma^a + \frac{3}{2}e_\sigma^b - 2e_\pi^a - 2e_\pi^b$
			$^4B_2$	$^3B_2$	$^1B_2$		$\frac{3}{2}e_\sigma^a + \frac{3}{2}e_\sigma^b - e_\pi^a - 3e_\pi^b$
			$^4B_1$	$^3B_1$	$^1B_1$		$\frac{3}{2}e_\sigma^a + \frac{3}{2}e_\sigma^b - 3e_\pi^a - e_\pi^b$
$^4T_{1g}$	$^3T_{1g}$	$^1T_{2g}$	$^4A_2$	$^3A_2$	$^1A_2$	$2\Delta_0$	$3e_\sigma^a + 3e_\sigma^b - 4e_\pi^a - 4e_\pi^b$
			$^4B_2$	$^3B_2$	$^1B_2$		$3e_\sigma^a + 3e_\sigma^b - 5e_\pi^a - 3e_\pi^b$
			$^4B_1$	$^3B_1$	$^1B_1$		$3e_\sigma^a + 3e_\sigma^b - 3e_\pi^a - 5e_\pi^b$

Table 7

$[Ma_5b_1]$ (C_{4v} group)

spectral terms in O_h	spectral terms in C_{4v}	orbital energies	
d^3 d^8 d^6	d^3 d^8 d^6	in O_h	in C_{4v}
${}^4T_{2g}$ ${}^3T_{2g}$ ${}^1T_{1g}$	${}^4B_2$ ${}^3B_2$ ${}^1A_2$ ${}^4E$ ${}^3E$ ${}^1E$	Δ_0	$3e_\sigma^a - 4e_\pi^a$ $\frac{9}{4}e_\sigma^a + \frac{3}{4}e_\sigma^b - 3e_\pi^a - e_\pi^b$
${}^4T_{1g}$ ${}^3T_{1g}$ ${}^1T_{2g}$	${}^4A_2$ ${}^3A_2$ ${}^1B_2$ ${}^4E$ ${}^3E$ ${}^1E$	Δ_0	$2e_\sigma^a + e_\sigma^b - 4e_\pi^a$ $\frac{11}{4}e_\sigma^a + \frac{1}{4}e_\sigma^b - 3e_\pi^a - e_\pi^b$
${}^4T_{1g}$ ${}^3T_{1g}$ ${}^1T_{2g}$	${}^4A_2$ ${}^3A_2$ ${}^1B_2$ ${}^4E$ ${}^3E$ ${}^1E$	$2\Delta_0$	$5e_\sigma^a + e_\sigma^b - 6e_\pi^a - 2e_\pi^b$ $5e_\sigma^a + e_\sigma^b - 7e_\pi^a - e_\pi^b$

Table 8

Ma_6 and Mb_6 (O_h group)

spectral terms	orbital energies	
d^3 d^8 d^6	in Ma_6	in Mb_6
${}^4T_{2g}$ ${}^3T_{2g}$ ${}^1T_{1g}$	$\Delta_0^a = 3e_\sigma^a - 4e_\pi^a$	$\Delta_0^b = 3e_\sigma^b - 4e_\pi^b$
${}^4T_{1g}$ ${}^3T_{1g}$ ${}^1T_{2g}$	$\Delta_0^a = 3e_\sigma^a - 4e_\pi^a$	$\Delta_0^b = 3e_\sigma^b - 4e_\pi^b$
${}^4T_{1g}$ ${}^3T_{1g}$ ${}^1T_{2g}$	$2\Delta_0^a = 6e_\sigma^a - 8e_\pi^a$	$2\Delta_0^b = 6e_\sigma^b - 8e_\pi^b$

$2e_\sigma^a + e_\sigma^b - \frac{8}{3}e_\pi^a - \frac{4}{3}e_\pi^b$. This expression represents the mean orbital energy of ${}^4T_{2g}$ in the *cis*-$[Ma_4b_2]$ chromophore.

Similarly, in *trans*-$[Ma_4b_2]$, the mean orbital energy of ${}^4T_{2g}$ is equal to the arithmetical mean of the corresponding energies of ${}^4B_{2g}$ (non-degenerate) and ${}^4E_g$ (double degenerate) states : $\frac{1}{3}({}^4B_{2g} + {}^4E_g + {}^4E_g) = 2e_\sigma^a + e_\sigma^b - \frac{8}{3}e_\pi^a - \frac{4}{3}e_\pi^b$. Since the orbital energies Δ_0^a and Δ_0^b of ${}^4T_{2g}$ in Ma_6 and Mb_6 are generally defined by the difference $3e_\sigma - 4e_\pi$ (table 8), the mean orbital energy of ${}^4T_{2g}$ in the $[M(d^3)a_4b_2]$ chromophore will be given by the expression $\frac{2}{3}\Delta_0^a + \frac{1}{3}\Delta_0^b$. This result is the same as that found from equation 2, for $n = 4$. In the same way, the mean orbital energies of all spectral terms given in tables 3–8 verify the average environment rule. Therefore, equation 2 is well verified by the electronic configurations d^3, d^8 and d^6 having orbitally nondegenerate ground state in the octahedral symmetry.

For d^n configurations having degenerate ground states in O_h, equation 2 may be only approximately verified.

Let us take the simplest case, a d^1 configuration in the *trans*-$[Ma_4 b_2]$ chromophore, where $E(d_{xz}) = E(d_{yz}) > E(d_{xy})$. The mean orbital energy of the ^2E_g term is equal to $\frac{2}{3}\Delta_0^a + \frac{1}{3}\Delta_0^b + 1{\cdot}33\,(e_\pi^b - e_\pi^a)$, the last part of this expression representing the deviation from the result obtained according to equation 2. In the same way, the applicability of equation 2 may be tested for all d^n configurations in different environments.

In the following, we shall give a general formulation of the environment rule for d^3, d^8 and low spin d^6 configurations. To this purpose, let us consider an orthoaxial chromophore with six ligands differing from one another. For this kind of chromophore, the antibonding energies expressed in the radial parameters used by the Angular Overlap Model are

$$E(d_{z^2}) = \frac{1}{4}\sum_i e_\sigma^i + \sum_j e_\sigma^j$$

$$E(d_{x^2-y^2}) = \frac{3}{4}\sum_i e_\sigma^i$$

$$E(d_{xy}) = \sum_i e_\pi^i$$

$$E(d_{xz}) = \sum_k e_\pi^k$$

$$E(d_{yz}) = \sum_l e_\pi^l\,, \text{ where}$$

$$i = a, b, c, d; \quad j = e, f;$$
$$k = e, f, c, d; \; l = e, f, a, b.$$

Table 9

[Mabcdef] (C_1 group)

spectral terms	orbital energies	
d^3 d^8 d^6	in O_h	in C_1
		$\frac{3}{4}\sum_i e_\sigma^i - \sum_i e_\pi^i$
$^4T_{2g}$ $^3T_{2g}$ $^1T_{1g}$	Δ_0	$\frac{3}{8}\sum_i e_\sigma^i + \frac{3}{4}\sum_j e_\sigma^j - \sum_k e_\pi^k$
		$\frac{3}{8}\sum_i e_\sigma^i + \frac{3}{4}\sum_j e_\sigma^j - \sum_l e_\pi^l$
		$\frac{1}{4}\sum_i e_\sigma^i + \sum_j e_\sigma^j - \sum_i e_\pi^i$
$^4T_{1g}$ $^3T_{1g}$ $^1T_{2g}$	Δ_0	$\frac{5}{8}\sum_i e_\sigma^i + \frac{1}{4}\sum_j e_\sigma^j - \sum_k e_\pi^k$
		$\frac{5}{8}\sum_i e_\sigma^i + \frac{1}{4}\sum_j e_\sigma^j - \sum_l e_\pi^l$
		$\sum_i e_\sigma^i + \sum_j e_\sigma^j - \sum_i e_\pi^i - \sum_k e_\pi^k$
$^4T_{1g}$ $^3T_{1g}$ $^1T_{2g}$	$2\Delta_0$	$\sum_i e_\sigma^i + \sum_j e_\sigma^j - \sum_i e_\pi^i - \sum_l e_\pi^l$
		$\sum_i e_\sigma^i + \sum_j e_\sigma^j - \sum_k e_\pi^k - \sum_l e_\pi^l$

where i = a, b, c, d ; j = e, f ; k = e, f, c, d ; l = e, f, a, b.

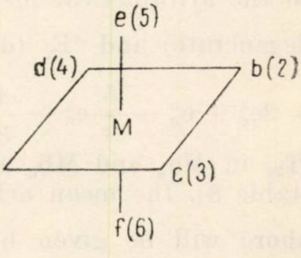


Fig. 1

Table 9 shows the orbital energies found for the electronic configurations d^3, d^8 and d^6.

With $\Delta_0^n = 3e_\sigma^n - 4e_\pi^n$, where $n = a, b, \ldots, f$, the mean orbital energy in the [Mabcdef] chromophore will be given by

$$(5) \qquad \Delta\,(\mathrm{M\,a\,b\,c\,d\,e\,f}) = \frac{1}{6}\sum \Delta_0^n \qquad n = a, b, \ldots, f$$

where Δ_0^n are the orbital energies in the Mn_6 chromophores. As may be easily seen, equation 2 is a particular case of equation 5 and the results given in tables 3−8 are applications of those from table 9.

The last equation represents the most general rule of average environment applied to the orbital energy of an orthoaxial chromophore with all six ligands differing from one another.

II. THE SLATER-CONDON ENERGY

The A.O.M. cannot be used in order to see whether the average environment rule is valid for the Slater-Condon energies, since this M.O. approximation allows the evaluation of orbital energies but leaves undetermined the mixing coefficients of the metal and ligand orbitals (named Stevens' delocalization coefficients).

As has been emphasized [16−18] the interelectronic repulsion energy of M.O. configurations, depends on these coefficients which are the main causes of its reduction. The reduction due to the mixing coefficients represents a part of the nephelauxetic effect (restricted-symmetry covalency part) and can be understood in the sense of Mulliken-van Vleck M.O. theory, where the energies of various M.O. configurations will depend on the mixing degree between A.O.' s of the central metal ion and symmetry-adapted linear combinations of ligand orbitals.

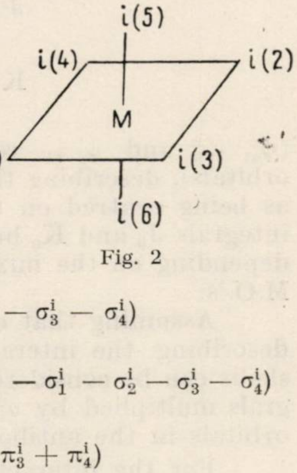


Fig. 2

For octahedral chromophores Mi_6 (fig. 2), the "σ" and "π" antibonding M.O.'s (for "d" orbitals in question) are built up from

$$(6) \quad \begin{matrix}\text{“}\sigma\text{” antibonding}\\ \text{state} - E_g \text{ subshell}\end{matrix} \begin{cases} \alpha_i\, d_{x^2-y^2} - \lambda_i \dfrac{1}{2}(\sigma_1^i + \sigma_2^i - \sigma_3^i - \sigma_4^i) \\ \alpha_i\, d_{z^2} - \lambda_i \dfrac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_5^i + 2\sigma_6^i - \sigma_1^i - \sigma_2^i - \sigma_3^i - \sigma_4^i) \end{cases}$$

$$(7) \quad \begin{matrix}\text{“}\pi\text{” antibonding}\\ \text{state} - T_{2g} \text{ subshell}\end{matrix} \begin{cases} \varepsilon_i\, d_{xy} - \gamma_i \dfrac{1}{2}(\pi_1^i + \pi_2^i + \pi_3^i + \pi_4^i) \\ \varepsilon_i\, d_{yz} - \gamma_i \dfrac{1}{2}(\pi_1^i + \pi_2^i + \pi_5^i + \pi_6^i) \\ \varepsilon_i\, d_{xz} - \gamma_i \dfrac{1}{2}(\pi_3^i + \pi_4^i + \pi_5^i + \pi_6^i) \end{cases}$$

---

[16] C. K. Jorgensen, "Orbitals in Atoms and Molecules", Acad. Press Inc., New York, 1962.

[17] C. K. Jorgensen in "Progress in Inorganic Chemistry", vol. 4 (edited by F. A. Cotton), Interscience Publ. Inc., New York, 1962, p. 73.

[18] K. W. H. Stevens, *Proc. Roy. Soc.*, **A219**, 542 (1953).

where $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz}, d_{xy} represent the "d" metal orbitals and σ^i, π^i — "p" ligand orbitals participating in the "σ" or "π" chemical bonding.

α_i, λ_i, ε_i, γ_i are the mixing coefficients of the orbitals from which M.O.'s are constructed. These coefficients fulfil the following equations arising from the conditions of normalization of the wavefunctions (the overlap integrals between the metal and ligand orbitals were neglected)

(8) $\alpha_i^2 + \lambda_i^2 = 1$ (for "σ" M.O.'s)

(9) $\varepsilon_i^2 + \gamma_i^2 = 1$ (for "π" M.O.'s)

Within the limits of pure covalent and pure ionic situations, these coefficients assume the values

$$\begin{array}{lll} & 0.5 \leqslant \alpha_i^2 \leqslant 1 & 0.5 \leqslant \lambda_i^2 \leqslant 0 \\ (10) & & \\ & 0.5 \leqslant \varepsilon_i^2 \leqslant 1 & 0.5 \leqslant \gamma_i^2 \leqslant 0 \end{array}$$

As we see from equations 6, 7, 10, the "d" metal orbitals contribute substantially to the "σ" and "π" antibonding states with squared mixing coefficients comprised between 1 and 0.5 and it may be considered that the antibonding M.O.'s in the inorganic chromophores are localized on the metal ion.

The bielectronic-Coulomb and exchange-integrals

$$J(a,\ b) = \iint r_{12}^{-1}\, \psi_a^2\, d\tau_1 \psi_b^2\, d\tau_2 \quad \text{and}$$

$$K(a,\ b) = \iint r_{12}^{-1}\, \psi_a \psi_b\, d\tau_1 \psi_a \psi_b\, d\tau_2$$

(ψ_a^2, ψ_b^2 and $\psi_a\,\psi_b$ represent extended charge distributions on these orbitals), describing the interelectronic repulsion can be thus considered as being centred on the metal ion and equal to the atomic repulsion integrals J_0 and K_0 built from pure "d" orbitals, multiplied by a factor depending on the mixing coefficients of these orbitals in the antibonding M.O.'s.

Assuming that only "σ" bonding is operative, J and K integrals describing the interaction between the electrons from T_{2g} and E_g subshells can be considered as being equal to the atomic J_0 and K_0 integrals multiplied by α_i^2, the squared mixing coefficient of d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$ orbitals in the antibonding M.O.

For the interaction between electrons from the E_g subshell, the corresponding J_0 and K_0 integrals must be multiplied by α_i^4.

Taking into account the "π" antibonding effects as well as the central-field covalency (decreasing by chemical bonding of the effective charge Z of the metal ion [19]), the question becomes much complicated. However, the "π" bonding in most complexes is less important than the "σ" bonding and as the experiment shows, [17] α_i^2 is close enough to the nephelauxetic ratio β_{35}, i.e. the ratio between the molecular repulsion parameters describing the interaction of T_{2g} and E_g subshells and the atomic repulsion parameters of gaseous metal ion.

---

[19] L. E. Orgel, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1004, 1824 (1955).

In order to prove the rule of average environment applied to the Slater-Condon energies, we must find a relation between the mixing coefficients in the mixed ligand and pure octahedral compounds, since the interelectronic repulsion energies of these chromophores may be thereby easily correlated.

These relations can be obtained by assuming that the ligands orbitals enter with the same mixing coefficients in the antibonding M.O.'s, both in the mixed ligand and pure octahedral complexes. In other words, these coefficients may be transferred to different chromophores having common ligands into the inner sphere of coordination. This supposition is well justified by the fact that the contribution of each ligand to the orbital energy * is an additive quantity and the same in different complexes of a certain transition-metal ion, irrespective of their coordination number.

In the Angular Overlap Model this situation is reflected by the transferability of radial parameters $e^j_{\sigma(\pi)}$ (eq. 4) to different chromophores having common ligands and the central ion placed at the same internuclear distance. The additivity and transferability properties of these parameters have allowed the explanation of some experimental regularities observed in the electronic absorption spectra of many types of inorganic complexes. As an example, the second absorption band ($^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$) in *trans*-[Co(III)$(NH_3)_4X_2$] is approximately equal to the first spin allowed transition in Co(III)$(NH_3)_6^{3+}$. This regularity observed by M. Linhard and M. Weigel [20, 21] may be proved using the Angular Overlap Model. [22, 23]

The observation that the second transition $^4B_{1g} \rightarrow {}^4B_{2g}$ in *trans*-[Cr(III)en_2X_2], where X—halides or H_2O, is equal to the orbital energy Δ_0 in Cr(III)en_3^{3+} may be also theoretically demonstrated. [24]

The additivity and transferability properties of the ligand contribution to the orbital energies is partially reflected by equation 5, where the mean orbital energy in the chromophore [Mabcdef] is a sum of ligand contributions, if the sixth part from Δ is regarded as being the contribution from each ligand to the orbital energy.

In the assumption that the mixing coefficients of each ligand orbital are the same in both [Mabcdef] and Mi_6, where $i = a, b, \ldots, f$, using the symmetry-adapted linear combinations of ligand orbital from octahedral arrangement as well as the conditions of normalization imposed to the wavefunctions (without overlapping), in the first-order approximation, the following expression may be found for the mixing coefficients of the metal orbitals in the antibonding M.O.'s

---

* In most inorganic complexes, the orbital energy is a quantity depending essentially on the restricted-symmetry covalency.

[20] M. Linhard and M. Weigel, *Z. anorg. allg. Chem.*, **264**, 321 (1952).

[21] R. A. D. Wentworth and T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, **4**, 202, 709, 1524 (1965).

[22] C. I. Lepădatu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 489 (1966).

[23] P. Spacu and C. I. Lepădatu, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3221 (1966).

[24] C. I. Lepădatu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 937 (1966).

$$(11)\quad \text{“}\sigma\text{” antibonding state}\begin{cases} n^2(d_{x^2-y^2}) = \dfrac{1}{4}(\alpha_a^2 + \alpha_b^2 + \alpha_c^2 + \alpha_d^2) \\[2ex] m^2(d_{z^2}) = \dfrac{1}{12}(4\alpha_e^2 + 4\alpha_f^2 + \alpha_a^2 + \alpha_b^2 + \alpha_c^2 + \alpha_d^2) \end{cases}$$

$$(12)\quad \text{“}\pi\text{” antibonding state}\begin{cases} l^2(d_{xy}) = \dfrac{1}{4}(\varepsilon_a^2 + \varepsilon_b^2 + \varepsilon_c^2 + \varepsilon_d^2) \\[2ex] p^2(d_{yz}) = \dfrac{1}{4}(\varepsilon_a^2 + \varepsilon_b^2 + \varepsilon_e^2 + \varepsilon_f^2) \\[2ex] r^2(d_{xz}) = \dfrac{1}{4}(\varepsilon_c^2 + \varepsilon_d^2 + \varepsilon_e^2 + \varepsilon_f^2) \end{cases}$$

In equations 11, 12, n^2, m^2, l^2, p^2, r^2 are the squared mixing coefficients of $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz} and d_{yz} respectively in the antibonding M.O.'s of [Mabcdef] chromophore represented in figure 1 and α_i^2, ε_i^2, where $i = a, b, \ldots, f$, the corresponding squared mixing coefficients of these orbitals in the antibonding M.O.'s of Mi_6 complexes as given by equations 6, 7.

It is worth noting that the squared mixing coefficients have the significance of electronic densities and equations 11, 12 may be regarded as being relations between the electronic densities on the "d" metal orbitals in [Mabcdef] and pure octahedral Mi_6 chromophores.

When $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_c = \alpha_d = \alpha_e = \alpha_f$ and $\varepsilon_a = \varepsilon_b = \ldots = \varepsilon_f$, then $m = n = \alpha_i$ and $l = p = r = \varepsilon_i$, we have the case of a pure octahedral complex. For different complexes, the squared mixing coefficients of "d" metal orbitals take the following values

(i) *trans*-$[MA_4B_2]$ $\qquad a = b = c = d = A;\ e = f = B$

$$n^2 = \alpha_A^2 \qquad (m^2 - n^2)_{trans} = \frac{2}{3}(\alpha_B^2 - \alpha_A^2)$$

$$m^2 = \frac{1}{3}\alpha_A^2 + \frac{2}{3}\alpha_B^2 \qquad (l^2 - p^2)_{trans} = (l^2 - r^2)_{trans}$$

$$l^2 = \varepsilon_A^2$$

$$p^2 = r^2 = \frac{1}{2}\varepsilon_A^2 + \frac{1}{2}\varepsilon_B^2 \qquad (p^2 - r^2)_{trans} = 0$$

(ii) *cis*-$[MA_4B_2]$ $\qquad a = d = e = f = A;\ b = c = B$

$$n^2 = \frac{1}{2}\alpha_A^2 + \frac{1}{2}\alpha_B^2 \qquad (m^2 - n^2)_{cis} = \frac{1}{3}(\alpha_A^2 - \alpha_B^2) = -\frac{1}{2}(m^2 - n^2)_{trans}$$

$$m^2 = \frac{5}{6}\alpha_A^2 + \frac{1}{6}\alpha_B^2 \qquad (l^2 - p^2)_{cis} = (l^2 - r^2)_{cis} = -\frac{1}{2}(l^2 - p^2)_{trans} = -\frac{1}{2}(l^2 - r^2)_{trans}$$

$$l^2 = \frac{1}{2}\,\varepsilon_A^2 + \frac{1}{2}\,\varepsilon_B^2 \qquad (p^2 - r^2)_{cis} = 0$$

$$p^2 = r^2 = \frac{3}{4}\,\varepsilon_A^2 + \frac{1}{4}\,\varepsilon_B^2$$

(iii) *facial*-$(MA_3B_3]$ $\qquad e = b = c = A\,;\ a = d = f = B$

$$n^2 = m^2 = \frac{1}{2}\,\alpha_A^2 + \frac{1}{2}\,\alpha_B^2 \qquad (m^2 - n^2)_{fac} = 0$$

$$l^2 = p^2 = r^2 = \frac{1}{2}\,\varepsilon_A^2 + \frac{1}{2}\,\varepsilon_B^2 \quad (l^2 - p^2)_{jac} = (l^2 - r^2)_{fac} = (p^2 - r^2)_{fac} = 0$$

(iiii) *mer*-$[MA_3B_3]$ $\qquad a = b = e = A\,;\ c = d = f = B$

$$n^2 = m^2 = \frac{1}{2}\,\alpha_A^2 + \frac{1}{2}\,\alpha_B^2 \qquad (m^2 - n^2)_{mer} = (m^2 - n^2)_{fac} = 0$$

$$l^2 = \frac{1}{2}\,\varepsilon_A^2 + \frac{1}{2}\,\varepsilon_B^2 \qquad (l^2 - p^2)_{mer} = (l^2 - p^2)_{cis}$$

$$p^2 = \frac{3}{4}\,\varepsilon_A^2 + \frac{1}{4}\,\varepsilon_B^2 \qquad (l^2 - r^2)_{mer} = -\,(l^2 - r^2)_{cis}$$

$$r^2 = \frac{1}{4}\,\varepsilon_A^2 + \frac{3}{4}\,\varepsilon_B^2 \qquad (p^2 - r^2)_{mer} = (p^2 - r^2)_{trans}$$

(iiiii) $[MA_5B_1]$ $\qquad a = b = c = d = e = A\,;\ f = B$

$$n^2 = \alpha_A^2 \qquad (m^2 - n^2) = -\,(m^2 - n^2)_{cis}$$

$$m^2 = \frac{2}{3}\,\alpha_A^2 + \frac{1}{3}\,\alpha_B^2 \qquad (l^2 - p^2) = (l^2 - r^2) = -\,(l^2 - p^2)_{cis} =$$

$$= -\,(l^2 - r^2)_{cis}$$

$$l^2 = \varepsilon_A^2$$

$$p^2 = r^2 = \frac{3}{4}\,\varepsilon_A^2 + \frac{1}{4}\,\varepsilon_B^2 \qquad (p^2 - r^2) = 0$$

It is interesting to note that the differences between the squared mixing coefficients, i.e. between the electronic densities on the “d” orbitals, are isomorphous with the differences between the antibonding energies $E\,(d_{z^2})$, $E\,(d_{x^2-y^2})$, $E\,(d_{xy})$, $E\,(d_{xz})$ and $E\,(d_{yz})$ calculated by the Angular Overlap Model (table 2). For instance, the difference $(m^2 - n^2)$ in *trans* and *cis*-$[MA_4B_2]$ imitates the difference in their antibonding energies $E\,(d_{z^2})$ and $E\,(d_{x^2-y^2})$:

$$(m^2 - n^2)_{cis} = -\frac{1}{2}\,(m^2 - n^2)_{trans}$$

$$[E\,(d_{z^2}) - E\,(d_{x^2-y^2})]_{cis} = e_\sigma^A - e_\sigma^B = -\frac{1}{2}\,[E\,(d_{z^2}) - E\,(d_{x^2-y^2})]_{trans}$$

If the ligands in [Mabcdef] have close $\sigma(\pi)$ antibonding powers, we can find a mean electronic density on the "d" orbitals participating in the "σ" or "π" bonding.

For the d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$ orbitals entering the "σ" bonding, we obtain a mean electronic density equal to the arithmetical mean of m^2 and n^2 from equation 11 :

$$x^2\,(d_{z^2},\, d_{x^2-y^2}) = \frac{1}{6}\sum \alpha_i^2 \tag{13}$$

where $i = a, b, \ldots, f$

and for d_{xy}, d_{xz} and d_{yz} orbitals participating in the "π" bonding, the following mean electronic density

$$y^2\,(d_{xy},\, d_{xz},\, d_{yz}) = \frac{1}{6}\sum \varepsilon_i^2 \tag{14}$$

where $i = a, b, \ldots, f$.

Equations 13, 14 give the mean electronic densities on the "d"-metal orbitals in [Mabcdef] as a function of the corresponding electronic densities on these orbitals in the pure octahedral complexes Mj_6 (squared mixing coefficients α_i^2 and ε_i^2 from equations 6, 7). Like equation 5 for the mean orbital energies, the last two equations represent the rule of average environment applied to the electronic densities on "d" orbitals in [Mabcdef] chromophore with six ligands differing from one another.

Z. Simon of the Chemical Physics Institute (Bucharest) suggested that the rule of average environment could be applied to different spectral quantities, such as spin-orbit coupling constant, g-factor, etc. Indeed, equations 13, 14 giving the mean electronic densities on the "d" orbitals could have generally various applications.

As has been pointed out, the spin-orbit coupling constant in the octahedral inorganic chromophores is equal to the atomic spin-orbit coupling constant multiplied by the squared mixing coefficients [17] of d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$ and the energetical parameters of Jahn-Teller effect depend essentially on the electronic density [25] on the "d" orbitals. Knowing the mean orbital energy and the squared mixing coefficients, some relations could be obtained for the g-factor in the mixed ligand complexes, since these quantities are used to its calculation. [26, 27] Unfortunately, because of scarce experimental data regarding the mixed ligand chromophores, the possible relations for these quantities were not yet verified.

As earlier shown, the Slater-Condon energies depend on the mixing coefficients of "d"-orbitals. For the octahedral chromophores where only "σ" chemical bonding is important, the interelectronic repulsion integrals characterizing the interaction between E_g and T_{2g} subshells, are equal to the atomic integrals multiplied by α_i^2 from equations 6. For a complex [Mabcdef], the same atomic integrals must be multiplied by x^2 from equation 13. Consequently, the mean interelectronic repulsion integrals

---

[25] A. D. Liehr in "Progress in Inorganic Chemistry", vol. 3 (edited by F. A. Cotton), Interscience Publ. Inc., New York, 1961, p. 281.

[26] C. J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory", McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York, 1962, chap. VII.

[27] J. S. Griffith, "The Theory of Transition-Metal Ions", Cambridge, Univ. Press, 1961.

(as well as the repulsion parameters resulting from the expansion of these integrals *) in [Mabcdef] may be obtained from

$$E\,(\mathrm{Mabcdef}) = \frac{1}{6}\sum E_i \tag{15}$$

where E_i represents the interelectronic repulsion energies from the pure octahedral complexes Mi_6, $i = a, b, \ldots, f$.

Equation 15 represents the rule of average environment applied to the interelectronic repulsion energy, i.e. to the $J(d_{z^2}, d_{xy})$, $J(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$, $K(d_{z^2}, d_{xy})$ and $K(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$ integrals.

If we are forced to take into consideration the "π" bonding, the question becomes rather intricate. In this case, the integrals $J(d_{xy}, d_{xy})$, $J(d_{xy}, d_{xz})$, $K(d_{xy}, d_{xz})$ and $K(d_{xy}, d_{yz})$ characterizing the electrostatic interactions between the electrons from T_{2g} subshell are equal to the corresponding atomic integrals multiplied by y^2 from equation 14 (for octahedral complexes by ε_i^2 from equation 7). The mean values of these integrals in the [Mabcdef] complex are given by an expression similar with equation 15.

The integrals describing the interactions between E_g and T_{2g} subshells could be obtained multiplying the corresponding atomic integrals by x^2 and y^2 from equations 13, 14. In this case, the rule of average environment will be applied only approximately, good results being obtained only if y^2 is close to 1 and $x^2 < y^2$, i.e. the "π" bonding contribution is negligible as compared to "σ" bonding effects.

Concluding our discussions, it results from sections I—II, that Tsuchida's rule may be successfully applied to the orbital energies provided that the electronic configuration of the central ion have an orbitally nondegenerate ground state in the octahedral symmetry (eq. 5), or in the most general case, the ground state from O_h, irrespective of its degeneracy, be unsplit in different possible chromophores. For degenerate ground states in O_h, the rule is valid only if the ligands have close "π" antibonding powers. This statement may be easily verified by a closer analysis made on the d^1 configuration. As shown in part I, the mean orbital energy of the ^2E_g term in *trans*-$[M(d^1)a_4b_2]$, when $E(d_{xz}) = E(d_{yz}) > E(d_{xy})$, deviates by $1.33\,(e_\pi^b - e_\pi^a)$ from the result obtained according to equation 2. When $E(d_{xz}) = E(d_{yz}) = E(d_{xy})$ i.e. the ground state $^2T_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ does not split, the deviation from the equation 2 vanishes.

---

* The integrals J and K can be expanded in the interelectronic repulsion parameters resulting from the integration of radial functions, while the integration over the angular wavefunctions yields the coefficients of these parameters. For practical purposes, the interelectronic repulsion parameters are obtained from the comparison between theoretical results and spectral data (fitting parameters [27]). However for some free metal ions there were attempts to obtain these parameters from Hartree-Fock calculations, but the results differed to a certain extent from experimental values. As a rule, the atomic repulsion parameters, as obtained from experimental energy levels, are smaller than those calculated by H.F.S.C.F. technique. These discrepancies called correlation effects are largely discussed in some works. [16, 28]

[28] C. K. Jorgensen, "The One-Electron Approximation-Epistemological, Spectroscopic and Chemical Comments" contribution to the 65-years Birthday Volume (Editor P. O. Löwdin) for prof. J. C. Slater (preprint).

Since this situation is not so often encountered, we have considered as a general condition the non-degeneracy of the ground state in O_h symmetry.

The rule represents a good approximation for the electronic densities on the "d" metal orbitals (eqs. 13—14).

For the Slater-Condon energies, good results are obtained in two limit situations:
i) the "σ" bonding effects are more important than the "π" bonding contribution and central field covalency;
ii) the ligands have close "π" antibonding powers but differ in their "σ" antibonding effects. The reverse case, where the ligands have close "σ" antibonding powers but differing in their "π" antibonding contributions is also valid. It is not difficult to show on the basis of the results from part II, that in the two cases, equation 15 represents a good approximation for the J and K integrals characterizing the repulsion between the electrons from T_{2g} or T_{2g} and E_g subshells.

We can now understand why the rule of average environment was successfully applied to the spectral shifts observed in $[Co(III)(NH_3)_5X)$, first discussed by Ryutaro Tsuchida. In these chromophores, the Co(III) ion has an electronic configuration d^6 (low spin) with ground state nondegenerate in O_h symmetry ($^1A_{1g}$). The ammonia has only one lone electron pair participating exclusively in the "σ" bonding and the "π" contribution of a single X ligand (halide or pseudohalide) from $[Co(III)(NH_3)_5X]$ may be neglected comparing it with the "σ" antibonding effects of the ligands. For the series of X-pentammine Co(III) complexes, the rule represents a good approximation and the shifts of first spin allowed transitions (their energies are expressed in orbital energies and interelectronic interactions in T_{2g} or in T_{2g}, E_g subshells) obey equation 1.

A very interesting application of the rule of average environment is recently reported by Dr. C. K. Jorgensen.[29] The author reviewed the old assumption of Alfred Werner about the eight-coordination in the series of compounds of the type $[Cr(III)en_2Cl_4]H$ and $[Cr(III)en_2Cl_3(ClO_4)]H$, showing that these chromophores are in fact six-coordinated, having the formulae $[Cr(III)en(enH)Cl_3]Cl$ and $[Cr(III)en(enH)Cl_3]ClO_4$ respectively, where $enH = NH_2CH_2CH_2NH_3^+$ is a unidentate ligand. This conclusion is based on the study of their reflection spectra, where the two absorption maxima (approximately at 17,700 and 23,900 cm^{-1}) corresponding to the first two spin-allowed transitions in these compounds, are characteristic for the chromophore *facial*-$[Cr(III)N_3Cl_3]$. The demonstration makes use of spectral data for the $Cr(III)en_3^{3+}$ (21,900 and 28,500 cm^{-1}) and $Cr(III)Cl_6^{3-}$ complexes (13,200 and 18,700 cm^{-1}) and the rule of average environment as written in equation 1 for $a = en/2$; $b = Cl^-$; $n = 3$.

A result similar with that of Dr. C. K. Jorgensen may be found, at least for the first absorption maximum equal to the orbital energy, using the data from table 9, when $e = b = c = en/2$ and $a = d = f = Cl^-$ (or table 5, when $a = en/2$; $b = Cl^-$) and the radial parameters $e_\sigma^{en/2} =$

---

[29] C. K. Jorgensen, "Invariance and Distortions of Octahedral Chromophores", contribution to the Alfred Werner Centennial Symposium volume (editor: Prof. G. B. Kauffman), New York, Sept. 1966 (preprint).

$= 7300\ \mathrm{cm}^{-1}$; $e_\sigma^{Cl} = 6270\ \mathrm{cm}^{-1}$; $e_\pi^{Cl} = 1300\ \mathrm{cm}^{-1}$; $e_\pi^{en/2} = 0$, easily obtained from the orbital pattern parameters of *trans*-$[Cr(III)en_2Cl_2]^+$, related in a previous article.[24]

The correct result obtained for the first absorption maximum, equal to the orbital energy, is explained by the fact that the Cr (III) ion has d^3 configuration for which equation 5 is valid. The good result obtained for the second absorption maximum, equal to the orbital energy plus interelectronic repulsion energy, is justified by the fact that in both $Cr(III)en_3^{3+}$ and $Cr(III)Cl_6^{3-}$, the Racah's parameter of interelectronic repulsion B, takes close values (620 and 560 cm^{-1} respectively).

Finally, we report a particular case, where Tsuchida's rule leads to good results for $[V(III)(H_2O)_nCl_{6-n}]$ complexes.[30] The V(III) ion has an electronic configuration d^2 with triple degenerate ground state in the octahedral symmetry ($^3T_{1g}$), for which apparently equation 5 will be only approximately verified. However, as it results from the bi-dimensional spectrochemical series,[24, 31] the water molecule and chloride ion have close "π" antibonding powers, differing only in their "σ" contributions. Consequently, the $^3T_{1g}$ state (constructed from d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} orbitals participating in the "π" bonding) does not practically split in these chromophores, for which Tsuchida's rule will be a good approximation.

Acknowledgments. I herewith thank Dr. C. K. Jorgensen and his collaborator Dr. H. H. Schmidtke of Cyanamid European Research Institute, Cologny (Geneva), for preprints. I am also greatly indebted to Dr. Z. Simon of Chemical Physics Institute (Bucharest) for suggestions which have improved the manuscript.

---

[30] S. M. Horner and S. Y. Tyree, *Inorg. Chem.*, 3, 1173 (1964).

[31] D. S. McClure in "Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds" edited by S. Kirschner, Macmillan, New York, 1961, p. 498.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1193 – 1203 (1966)

HMO CALCULATIONS OF THE GROUND-STATE OF PYRYLIUM SALTS AND CORRELATIONS WITH EXPERIMENTAL DATA FOR THEIR REACTIVITY AND NMR SPECTRA

C. C. RENŢIA, A. T. BALABAN and Z. SIMON

Institute for Atomic Physics, Academy of the Socialist Republic of Romania, Bucharest

Received May 11, 1966

Energy levels, resonance energies and electron densities were calculated for pyrylium salts possessing methyl and for phenyl substituents and the respective anhydrobases (methylene-pyrans). Correlations of charge densities with experimental data for chemical shifts in the NMR spectra show good qualitative agreement. The relative rates of isotopic exchange of methyl hydrogens and the site of electrophilic attack in 2,4,6-triphenylpyrylium salts are only in fair agreement.

INTRODUCTION

The Hückel Molecular Orbital (HMO) method was applied the last five years [1–4] to the study of the electronic absorption [5–7] and charge transfer spectra [8] of pyrylium salts. It is well known, however,[9] that the application of the HMO method to the study of electronically excited states is severely limited. Its predictions for the ground-states of molecules are usually much more reliable. Owing to the scarcity of experimental data which could be correlated with calculated parameters such calculations for the ground-states were not yet attempted in the class of pyrylium salts. Koutecky [10] performed HMO calculations for thiopyrylium, including electron densities, bond orders and reactivity indices.

---

[1] Z. Simon and C. Volanschi, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **8**, 641 (1960).

[2] Z. Simon, *Optika i Spektroskopiya*, **12**, 22 (1962).

[3] Z. Simon and A. T. Balaban, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 345 (1964).

[4] G. V. Boyd, *Tetrahedron*, **21**, 1263 (1965).

[5] A. T. Balaban, V. E. Sahini and E. Keplinger, *Tetrahedron*, **9**, 163 (1960).

[6] A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, *Izvest Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel khim. Nauk*, **1960**, 2064.

[7] A. T. Balaban, M. Gavăt, P. T. Frangopol, M. Mocanu and C. D. Nenitzescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 79 (1964); *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **12**, 71 (1964).

[8] A. T. Balaban, M. Mocanu and Z. Simon, *Tetrahedron*, **20**, 119 (1964).

[9] A. Streitwieser Jr. "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", J. Wiley and Sons, New York, 1961, pp. 135, 230, 328.

[10] J. Koutecky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **24**, 1608 (1959).

The present paper presents HMO calculations for eight pyrylium salts and seven methylenepyrans (anhydrobases of pyrylium salts) and correlates the calculated parameters with experimentally determined quantities. These are obtained by three different methods : (*i*) nuclear magnetic resonance spectroscopy, (*ii*) electrophilic substitution of phenyl groups, and (*iii*) isotopic exchange of methyl hydrogens ; all these data are dependent on the relative electron densities of the α, β, and γ (or 2, 3 and 4) positions in the pyrylium ring.

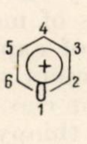
Table 1

Experimentally determined proton chemical shifts of pyrylium perchlorates in liquid sulphur dioxide [12] (τ values[11] in ppm)

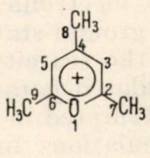
Pyrylium cation (proton bonded to...) \ Position of proton	α	β	γ
I (ring)	0.4	1.5	0.7
II (methyl)	7.10	—	7.26
III (methyl)	—	—	7.04
IV (methyl)	6.87	—	—
V (methyl)	7.12[a]	7.57	7.31
XIII (methyl)	6.97	—	7.14
XIV (methyl)	6.99	—	—

[a] Average value between 7.10 and 7.13 due to the two α-methyl groups in different environments.

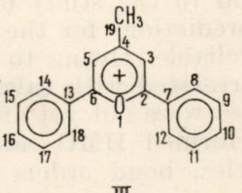
(*i*) The chemical shifts, measured in τ units [11] relatively to tetramethylsilane as internal standard, of the unsubstituted pyrylium perchlorate I in liquid sulphur dioxide [12] show (table 1) that the deshielding decreases, hence the π-electron density increases, in the sequence α—γ—β i.e. that α-positions are more positive than γ.



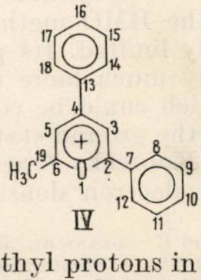
I



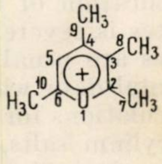
II



III



IV



V

Likewise, the chemical shifts of methyl protons in 2,4,6-trimethylpyrylium II, and of 2,6-diphenyl-4-methylpyrylium (III) and 2,4-diphenyl-6-methylpyrylium (IV) show that the deshielding decreases in the order α—γ ; if 2, 3, 4, 6-tetramethyl-pyrylium V is also taken into account, the τ values of the methyl groups decrease in the order α—γ—β. [12]

(*ii*) The nitration of 2,4,6-triphenylpyrylium perchlorate VI to VII was studied by Le Fèvre. [13] By degradation and synthesis, he brought conclusive proofs that α-standing phenyl groups are nitrated in *meta*, while the γ-standing phenyl is nitrated in *para*.[14, 15] This result evinces the lower π-electron density of α-positions relatively to γ-positions. Similar results are obtained, though less unambiguously because they do not start from pyrylium salts, by dehydrogenation studies of 1,5-diketones to pyrylium salts with t-butylchloride and aluminium chloride[16]; the isolation of VIII and IX shows that, if the electrophilic t-butylation takes place after the dehydrogenation and ring closure, the γ-phenyl group is less deactivated than the α-phenyl groups.

---

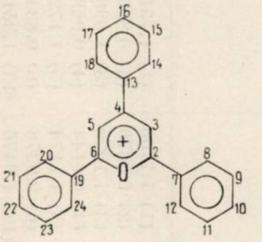
[11] G. V. D. Tiers, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1151 (1958).

[12] A. T. Balaban, G. R. Bedford and A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1946.

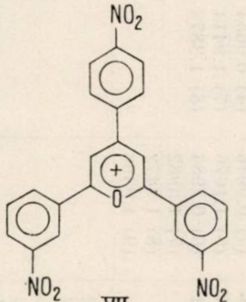
[13] C. G. Le Fèvre and R. J. W. Le Fèvre, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 2894.

A comparison between the π-electron densities of α and β positions in benzopyrylium salts was made by Shriner and Moffett[17] who obtained X, and in more drastic conditions XI, by nitration of 3-phenylflavylium salts. Here too the α position is more strongly deactivated than the β position.

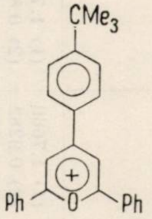
The diacetylation of allylbenzene[18] yields, along with 2,6-dimethyl-3-phenylpyrylium, the *para*-acetyl derivative XII. If, as previously, the Friedel-Crafts acetylation proceeds after the formation of the pyrylium ring, this result implies that a β-standing phenyl group is the least deactivated towards electrophilic substitutions, as mild as acetylations since γ-standing, and *a fortiori* α-standing, phenyl groups are not able to be acetylated.



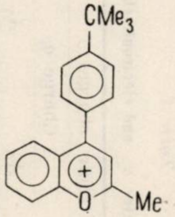
VI



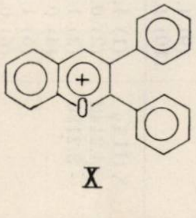
VII



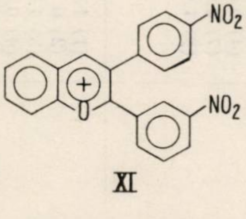
VIII



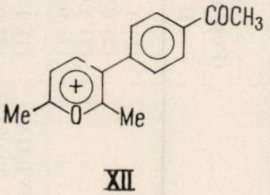
IX



X



XI



XII

(*iii*) β-Standing methyl groups do not exchange their hydrogen atoms for deuterium either because a β-methylenepyran is not possible without having full formal charges, or because of steric hindrance in V.

---

[14] H. E. Johnston and R. J. W. Le Fèvre, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 2900.

[15] R. J. W. Le Fèvre and J. Pearson, *J. Chem. Soc.*, **1933**, 1197 and further papers.

[16] A. T. Balaban and A. R. Katritzky, under press.

[17] R. L. Shriner and Moffett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 301 (1944).

[18] A. T. Balaban, M. Gavăt, C. Mateescu and C. D. Nenitzescu, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3564.

Table 2

Theoretically determined π-bond orders π_{ij}, π-electron energies E_π and electronic charges q_i, for pyrylium ions II and their anhydrobases A

Compound and π-electron energy (β units)			Electronic charges			π-Bond orders		
			(Position i)	Charge q_i		(Position i, j)	Bond order $\pi_{i,j}$	
			II	A_α	A_γ	II	A_α	A_γ
I $E_\pi = 10.6982$			(1) 1.6218 (2) 0.7592 (3) 1.0122 (4) 0.8350			(1,2) 0.5200 (2,3) 0.6966 (3,4) 0.6466		
II $E_\pi = 23.2966$ $\Delta E_\pi =$	XV(IIA$_\alpha$) 20.0910 − 3.2056	XVI(IIA$_\gamma$) 20.0588 − 3.2372	(1) 1.6718 (2) 0.7550 (3) 1.0942 (4) 0.8256 (7) 1.9326 (8) 1.9382	(1) 1.7660 (2) 0.9282 (3) 1.1590 (4) 0.9046 (5) 1.1676 (6) 0.7984 (7) 1.3982 (8) 1.9472 (9) 1.9368	(1) 1.7436 (2) 0.8372 (3) 1.1728 (4) 0.9654 (7) 1.9414 (8) 1.3878	(1,2) 0.4788 (2,3) 0.6886 (3.4) 0.6254 (2,7) 0.2868 (4,8) 0.2644	(1,2) 0.3396 (2,3) 0.4990 (3,4) 0.7300 (4,5) 0.5404 (1,6) 0.4200 (2,7) 0.7700 (4,8) 0.2376 (6,9) 0.2738 (5,6) 0.7442	(1,2) 0.4006 (2,3) 0.7860 (3,4) 0.4636 (2,7) 0.2596 (4,8) 0.7394
	V		(1) 1.6712 (2) 0.7872 (3) 1.0545 (4) 0.8524 (5) 1.0921 (6) 0.7728 (7) 1.9343 (8) 1.9606 (9) 1.9404 (10) 1.9344					
XIII $E_\pi = 27.4322$ $\Delta E_\pi =$	XIIIA$_\alpha$ 24.2436 − 3.1886	XIIIA$_\gamma$ 24.2142 − 3.2180	(1) 1.6714 (2) 0.8118 (3) 1.0520 (4) 0.8268 (5) 1.0784 (6) 0.7454 (13) 1.9380 (14) 1.9318	(1) 1.7706 (2) 0.8670 (3) 1.1020 (4) 0.9144 (5) 1.1174 (6) 0.9278 (13) 1.9476 (14) 1.3780	(1) 1.7518 (2) 0.8968 (3) 1.0968 (4) 0.9694 (5) 1.1728 (6) 0.8348 (13) 1.3512 (14) 1.9412	(1,2) 0.4564 (2,3) 0.6796 (3,4) 0.6160 (4,5) 0.6316 (5,6) 0.6758 (1,6) 0.4876 (4,13) 0.2645 (6,14) 0.2900	(1,2) 0.3872 (2,3) 0.7324 (3,4) 0.5378 (4,5) 0.7332 (5,6) 0.4940 (1,6) 0.3382 (4,13) 0.2352 (6,14) 0.7754	(1,2) 0.3724 (2,3) 0.7694 (3,4) 0.4626 (4,5) 0.4596 (5,6) 0.7844 (1,6) 0.4012 (4,13) 0.7430 (6,14) 0.2604

XIV $E_\pi = 27.4330$ $\Delta E_\pi =$	XIV A_α 24.2468 −3.1862	(1) 1.6674 (2) 0.7556 (3) 1.0710 (4) 0.8682 (13) 1.9316	(1) 1.7640 (2) 0.8076 (3) 1.1596 (4) 0.9508 (5) 1.0994 (6) 0.9320 (13) 1.3636 (14) 1.9372		(1,2) 0.4802 (2,3) 0.6836 (3,4) 0.6106 (2,13) 0.2876	(1,2) 0.4138 (2,3) 0.7510 (3,4) 0.5160 (4,5) 0.7112 (5,6) 0.5006 (1,6) 0.3352 (6,13) 0.7730 (2,14) 0.2710	
III $E_\pi = 31.5670$ $\Delta E_\pi =$	XVII (III A_γ) 28.3700 −3.1370	(1) 1.6714 (2) 0.8036 (3) 1.0380 (4) 0.8284 (19) 1.9374		(1) 1.7604 (2) 0.8956 (3) 1.0958 (4) 0.9740 (19) 1.3128	(1,2) 0.4650 (2,3) 0.6680 (3,4) 0.6218 (4,19) 0.2656		(1,2) 0.3730 (2,3) 0.6972 (3,4) 0.4596 (4,19) 0.7464
IV $E_\pi = 31.5702$ $\Delta E_\pi =$	XVIII (IV A_α) 28.4018 −3.1684	(1) 1.6670 (2) 0.8138 (3) 1.0282 (4) 0.8704 (5) 1.0550 (6) 0.7468 (19) 1.9310	(1) 1.7750 (2) 0.8768 (3) 1.0904 (4) 0.9604 (5) 1.0586 (6) 0.9326 (19) 1.3406		(1,2) 0.4572 (2,3) 0.6756 (3,4) 0.6024 (4,5) 0.6156 (5,6) 0.6712 (1,6) 0.4892 (6,19) 0.2906	(1,2) 0.3806 (2,3) 0.7390 (3,4) 0.5148 (4,5) 0.7116 (5,6) 0.4962 (1,6) 0.3340 (6,19) 0.7780	
VI $E_\pi = 35.7064$		(1) 1.6690 (2) 0.8055 (3) 1.0141 (4) 0.8722 (7) 1.0112 (8) 0.9741 (9) 1.0007 (10) 0.9775 (13) 1.0050 (14) 0.9783 (15) 1.0004 (16) 0.9802			(1,2) 0.4648 (2,3) 0.6643 (3,4) 0.6073 (2,7) 0.3664 (4,13) 0.3506		

4 – c. 3818

The isotopic exchange of α- and γ-standing methyl hydrogens of II [19, 20, *] with hot H_2O and of III and IV [23] with hot AıOH shows that the dedeuteration proceeds faster for γ-methyl than for α-methyl groups. 2, 4, 6-trimethylpyrylium II exchanges very slowly its β hydrogens attached to the aromatic ring, only on very prolonged heating. [20]

HMO CALCULATIONS

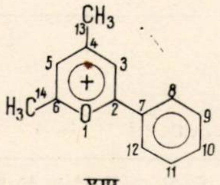
The simple Hückel molecular orbital method was employed, with the following parameters recommended by Streitwieser [9]: the methyl group was treated by the heteroatom model.

$$h_{C(O)} = 0 \qquad h_{Me} = 2\,;$$
$$k_{ring} = 1.0\,; \qquad k_{ring-ring} = 0.9\,; \qquad k_{C-Me} = 0.7,$$

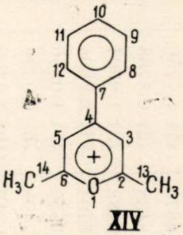
for the oxygen heteroatom however, a value $h_0 = 2.0$ was adopted, to account both for the positive oxygen in pyrylium and for the neutral oxygen in the anhydrobases.

Secular equations were solved by the digital computer CET-500 in the Institute for Atomic Physics, after a programme developed by Dr. I. Zamfirescu, to whom our thanks are addressed.

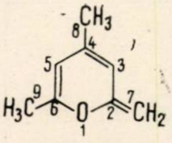
Results are expressed in table 2, containing π-electronic charges on the atoms and bond orders. π-Electronic energies E_π are given under the corresponding formulas. Values of ΔE_π are the differences between π-electron energies of the anhydrobases (e.g. XV–XVIII labelled A_α



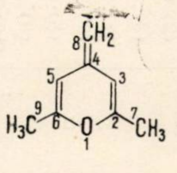
XIII



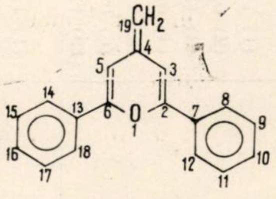
XIV



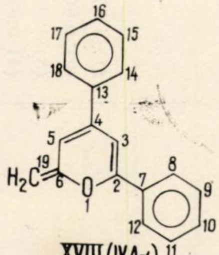
XV (IIAα)



XVI (IIAγ)



XVII (IVAγ)



XVIII (IVAα)

---

* The kinetic curve of the dedeuteration of II showed erroneously[21,22] that α-methyl groups react faster. Nuclear magnetic resonance spectra,[19,20] however, evinced the real sequence: γ-methyl faster than α-methyl in II, as in the other cases.

[19] A. T. Balaban, E. Gârd, A. Vasilescu and A. Barabas, *J. Labelled Compounds*, **1**, 266 (1965).

[20] E. Gârd, A. Vasilescu, G. D. Mateescu and A. T. Balaban, *J. Labelled Compounds*, under press.

[21] A. T. Balaban, E. Gârd and C. N. Renţea, *Abh. Dtsch. Akad. Wiss., Kl. Chem., Geol., Biol.*, **1964**, 659.

[22] A. T. Balaban, M. Frangopol, P. T. Frangopol and E. Gârd, "Preparation and Biomedical Application of Labelled Molecules", Proceedings of the Venice Symposium, Euratom, Brussels, 1964, p. 45.

[23] E. Gârd, I. Bally, A. Vasilescu, A. Arsene and A. T. Balaban, *J. Labelled Compounds*, **1**, 182 (1965).

Table 3

Localization energies [a] L^+ and superdelocalizabilities [b] S for the electrophilic substitution of the 2,4,6-triphenylpyrylium cation VI

Positions	α-Phenyl			γ-Phenyl		
	ortho	*meta*	*para*	*ortho*	*meta*	*para*
	8,12,20,24	9,11,21,23	10,22	14,18	15,17	16
Localization energy	$L^+_{\alpha,o}$ 2.4730	$L^+_{\alpha,m}$ 2.5440	$L^+_{\alpha,p}$ 2.5208	$L^+_{\gamma,o}$ 2.4864	$L^+_{\gamma,m}$ 2.5450	$L^+_{\gamma,p}$ 2.5308
Superdelocalizability	$S_{\alpha,o}$ 0.8242	$S_{\alpha,m}$ 0.8295	$S_{\alpha,p}$ 0.8277	$S_{\gamma,o}$ 0.8400	$S_{\gamma,m}$ 0.8298	$S_{\gamma,p}$ 0.8294

[a] Localization energies (in β units) were calculated by solving the secular equations from which the sp^3-hybridized reaction site was left out.

[b] Superdelocalizabilities were calculated after reference 9.

and A_γ if an α- or a γ-methylenepyran is involved) and the respective pyrylium cations.

Table 3 gives electronic localization energies in various positions. They were calculated as π-electron energy differences between triphenylpyrylium and a Wheland-type activated complex in which the site of substitution with two π-electrons is absent from the conjugation.

DISCUSSION OF THE RESULTS

(*i*) Comparison of the chemical shifts presented in table 1 with the electronic charges from the second column of table 2 shows a good qualitative agreement. The smaller the π-electron densities, the more deshielded are the aromatic or methyl protons, and the smaller their τ-values.

(*ii*) The theoretical calculations for π-electronic charges q (table 2), localization energies L^+ and superdelocalizabilities S (table 3) give results in disagreement with the experimental data.

To begin with the isolated molecule approximations, electronic charges q correctly account for the diminished π-electron density in the α-phenyl relatively to the γ-phenyl group, in each case the density increasing in the sequence $o<p<m$. However the trends are so similar that both α- and γ-phenyl groups would be expected, after these calculations, to undergo substitution in *meta*. Superdelocalizabilities correctly show that the electrophilic, *para*-substitution of the γ-phenyl is favoured relatively to the α-phenyl, but do not indicate that *m*-substitution of the α-phenyl groups is favoured over *p*-substitution.

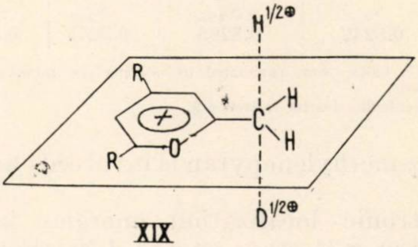
From the localization approximations the localization energy most closely approaches the correct prediction of the orientation in the nitration of 2,4,6-triphenylpyrylium : L^+ values are higher for the α-phenyl than for the γ-phenyl in the case of *ortho* and *para* positions, and slightly lower in the case of *meta* positions. For both kinds of phenyl groups, the localization energies increase in the sequence $m<p<o$. After these data, the α-phenyl group would be substituted in *meta*, while the γ-phenyl group would undergo with comparable readiness both *meta* and *para* substi-

tution. This prediction is not wholly correct, as the γ-phenyl is substituted exclusively in *para*.

Further theoretical calculations are needed to clarify the electrophilic substitution of VI.

(*iii*) The isotopic hydrogen exchange of methyl groups in pyrylium salts can be depicted as proceeding through one of the following three mechanisms :

I.—Direct substitution, involving a transition state represented by formula XIX. Detailed calculations for such a transition state have not been performed.



XIX

The approach of the positively charged D$^+$ ion to the reaction site (methyl group) would be favoured by a high electronic charge on the methyl group and by a large distance from the oxygen heteroatom which develops an appreciable positive charge localization. For II, III and IV both these factors indicate that γ-methyl groups ought to exchange faster than α-methyl groups, in agreement with experimental data.

In the activated complex XIX hyperconjugation between the reaction site (penta coordinated carbon atom of the methyl group undere going isotopic exchange) and the aromatic ring is broken. Therefore th- isotopic exchange should proceed faster when the π-electron energy loss is smaller. This energy loss on breaking of hyperconjugation is proportional to the bond order between the corresponding methyl group and the ring. As shown by table 2, in the case of 2,4,6-trimethylpyrylium II, the bond order for the γ-methyl group is lower (0.2644) than for α-methyl groups (0.2868) : similarly, for diphenylmethylpyrylium, the bond order for the γ-methyl in III, $\pi_{4,19} = 0.2656$ is lower than for the γ-methyl in IV $\pi_{6,19} = 0.2906$ in IV, indicating that the hydrogen exchange of γ-methyl groups should take place more rapidly than for α-methyl, in agreement with the experiment.

Despite these two consistencies between HMO calculations and experiment, this mechanism is considered improbable because it does not explain why methyl pyrylium salts exchange much faster than picolines (which exchange only in very drastic conditions in strongly alkaline medium[24,25]) or than toluene (which does not exchange unless activating

---

[24] T. I. Abramovich, I. P. Gragerov and V. V. Perekalin, *Zhur. obshchei Khim.*, **31**, 1962 (1961) ; *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **121**, 295 (1958).

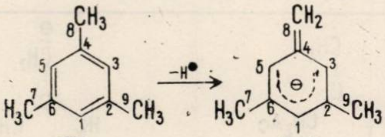
[25] N. N. Zatsepina, I. F. Tupitsyn and L. S. Efros, *Zhurn. obshchei Khim.*, **33**, 2705 (1963) ; **34**, 4065, 4072 (1964).

nitro groups are present in *ortho* or *para* [26]). Also, the rate enhancing effect of increasing pH values [21] remains unexplained. It must be noted that Gragerov and co-workers found that the exchange of methyl hydrogens proceeds faster in γ-picoline than in α-picoline. [24]

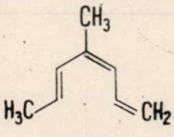
2. — Elimination of a proton yielding an anhydrobase, e.g. XV. In the case of methyltropylium salts, the anhydrobase is the known heptafulvene, [27] which is unstable in pure state but may exist in very small concentrations in the isotopic exchange of methyltropylium.[22] Methylenepyrans have not yet been isolated; their stability should be small, as that of heptafulvene. An indication for the appearance of such intermediates is the lack of exchange of β-methyl groups (steric hindrance is an alternative explanation) and the slowness of ring deuteration.

In a crude representation, this mechanism should lead to a faster exchange (a) when the π-electronic charge on the methyl group is smaller, leading to an easier expulsion of a proton; and (b) when the loss of π-electron energy on passing from the pyrylium cation to the anhydrobase is smaller. By comparing the data from table 2, one obtains for II (a) a smaller π-electronic charge on the α-methyl group (1.9326) than on the γ-methyl (1.9382) and (b) a smaller energy loss for the process involving the anhydrobase II→XV (−3.2056) than for the γ-anhydrobase II → XVI (−3.2372). Similarly, for III and IV one obtains (a) a smaller π-electronic charge on the α-methyl in IV (1.9310) than for the γ-methyl in III (1.9374) and (b) a smaller energy loss for the process involving the α-anhydrobase IV→XVIII (−3.1684) than for the γ-anhydrobase III→XVII (−3.1970).

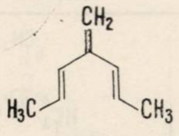
A perturbational treatment can also be applied, by introducing a heteroatom as a perturbation on a hydrocarbon frame. For 2,4,6-trimethylpyrylium and its anhydrobase, the corresponding hydrocarbons are mesitylene XX and the negative ion XXI. Charge densities of the 1 and 3 positions in the latter, calculated by the simple HMO method, are 1.1943 and 1.1975, respectively. Perturbationally, differences in π-electron energies on passing from 2,4,6-trimethylpyrylium to the α-or γ-methylenepyran are



XX **XXI**



XXII



XXIII

$$\Delta E_\alpha = (E_{\mathrm{XXI}} + 1.1975\ \delta_\beta) - (E_{\mathrm{XX}} + q_1 \delta'_\beta)$$
$$\Delta E_\gamma = (E_{\mathrm{XXI}} + 1.1943\ \delta_\beta) - (E_{\mathrm{XX}} + q_1 \delta'_\beta)$$

In other words, an oxygen $O^{\oplus}$ heteroatom stabilizes XXI more extensively when it is placed in position 3 of higher electron density, than in 1.

$$\Delta E_\alpha - \Delta E_\gamma = (1.1975 - 1.1943)\ \delta_\beta = 0.032\ \delta_\beta < 0$$

---

[26] A. I. Brodsky, L. L. Chervyatsova and G. P. Miklukhin, *Zhur. fiz. Khim.*, **24**, 968 (1950).

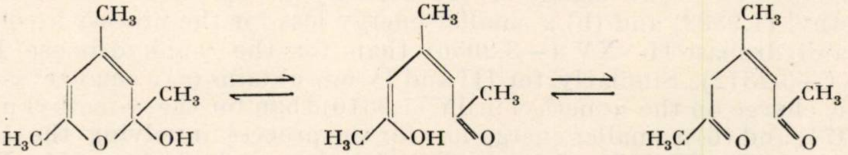
[27] W. E. Doering and D. W. Wiley, *Tetrahedron*, **11**, 183 (1960).

Therefore the energy threshold appears to be lower for the α-anhydrobase, i.e. this treatment also predicts that α-methyl groups should exchange faster than γ-methyl groups.

A similar result is obtained by ignoring the ether bridge in the methylenepyrans : π-electron energies of XXII and XXIII are 15.3298 β and 15.2504 β, respectively showing that the energy of the α-anhydrobase is smaller than that of the more symmetrical but cross-conjugated γ- anhydrobase.

All these calculations indicate that if such a mechanism is operating, α-standing methyl groups ought to exchange faster than γ-methyl groups, contrary to experimental data.

3. — Addition of hydroxyl to yield the pseudobase XXIV, tautomeric mixture of α-hydroxypyran and enolic and keto forms of the acylic enedione. It is known that ketones and their vinylogues undergo hydrogen exchange in relatively mild conditions. Such a mechanism should lead to ring-deuteration with a rate comparable or superior to that of methyl hydrogens, contrary to experimental data.

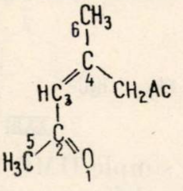
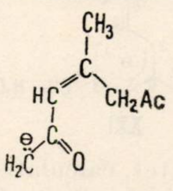
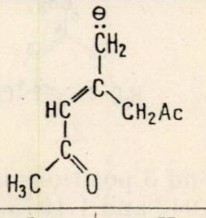


XXIV

In order to compare the calculated reactivity of α- and γ-standing methyl groups in the pseudobases, HMO calculations with two values, for h_0 (+1 and +2) were carried out. The results are presented in table 4.

Table 4

Charge densities and π-electron energies of the pseudobase XXIV and its anions [a)]

						
Set	I	II	I	II	I	II
q_1	1.8158	1.6180	1.9056	1.8128	1.8748	1.7438
q_2	0.5845	0.6826	0.9240	0.9291	0.8232	0.8392
q_3	1.1131	1.1143	1.0977	1.0991	1.2188	1.2736
q_4	0.6705	0.7436	0.9135	0.9118	0.9800	0.9798
q_5	1.9095	1.9245	1.2222	1.3104	1.9385	1.9428
q_6	1.9065	1.9166	1.9364	1.9368	1.1644	1.2255
E_π	15.9426	14.2104	12.9616	11.0950	13.0254	11.2054

[a)] Set I, $\alpha_0 = \alpha + 2\beta$; set II, $\alpha_0 = \alpha + \beta$; E_π values in β units.

The energy thresholds for conversion of the pseudobase into its anion, which by deuteration would then lead to hydrogen exchange are (in β nits) :

	Set I	*Set II*
ΔE_{α} :	$12.9616-15.9426 = -2.9810$	$11.0950-14.2104 = -3.1154$
ΔE_{γ} :	$13.0254-15.9426 = -2.9172$	$11.2054-14.2104 = -3.0050$

It can be seen that with both parameter sets I and II, the threshold is lower for α-methyl groups which are predicted to exchange faster than γ-methyl groups.

A comparison between these three mechanisms indicates that the first one can be ruled out. The most plausible mechanism remains the second, through anhydrobases, by analogy with other methyl heterocycles. The third mechanism, involving pseudobases is involved apparently to a small extent, in order to account for the slow ring-deuteration.

By comparing the results of HMO calculations and experiment, one can conclude that the agreement is less satisfactory than expected. A possible explanation is that the reactivity data for (*ii*) electrophilic nitration and (*iii*) deuterium exchange involve transition states which are unsatisfactorily taken into account by the HMO method. More refined calculations would be obviously welcomed.

Acknowledgements. Thanks are expressed to Dr. I. Zamfirescu for programming the calculations on the digital computer CET-500 of the Institute for Atomic Physics, and to Mr.D. Papae for technical assistance.

Note added in proof. Calculations performed by Dr. G. V. Boyd (whom we thank for this personal communication) by the SCF ωβ method give for ΔE_{π} (XV) -5.1103β and for ΔE_{π} (XVI) -5.0818β instead of -3.2056β and -3.2372β, respectively, as found in Table 2 by HMO calculations. Thus SCF calculations give the correct order for the reactivity of α and γ methyl groups in the deuterium exchange. Details will be presented later.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1205–1227 (1966)

GRAPHS OF MULTIPLE 1,2-SHIFTS IN CARBONIUM IONS AND RELATED SYSTEMS

A. T. BALABAN,* D. FĂRCAŞIU* and RALUCA BĂNICĂ**

*Institute for Atomic Physics, Academy of the Socialist
Republic of Romania, Bucharest

** Calculus Centre of the Bucharest University

Received May 11, 1966

- I. Introduction
- II. Conventions, definitions and symbols
- III. Analysis of several examples
  - A. Two-center elements
    - 1. Centers with equal valencies
      - a. Carbon-carbon centers (even valencies)
      - b. Nitrogen-nitrogen centers (odd valencies)
    - 2. The valencies of the two centers differ by one unit
      - a. Carbon-nitrogen centers (the higher valency even)
      - b. Carbon-phosphorus centers (the higher valency odd)
    - 3. The valencies of the two centers differ by $\geqslant 2$ units
      - a. Nitrogen-phosphorus centers
  - B. Three-center elements
    - 1. Elements with $\geqslant 1$ centers with valencies lower than four
      - a. Non-connected sets
      - b. Connected sets
    - 2. Elements in which all three centers have valencies equal to, or higher than, four
      - a. Carbon-carbon-carbon centers.
- IV. Mathematical treatment
  - A. Two-center elements
  - B. Three-center elements
  - C. Verification
- V. Applications

I. INTRODUCTION

The importance of carbonium ions in organic chemistry needs hardly to be stressed. Since the origination of the carbonium ion idea [1,2] and the brilliant demonstration by Meerwein [2] of the actual existence of

---

[1] T. M. LOWRY, *Chem. and Ind.*, **43**, 1128 (1924).

[2] H. MEERWEIN and K. VAN EMSTER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **53**, 1815 (1920); **55**, 2500 (1922).

transient carbonium ions, this topic has been repeatedly reviewed.[3–9] Unstable carbonium ions may undergo various transformations[10] from which the shift of a β-standing electron pair with the attached group constitutes the so called[8, 11] Wagner-Meerwein rearrangement.[12, 13] Such 1, 2-shifts or β-migrations were studied extensively in the industrially important field of hydrocarbon isomerization by Whitmore[10, 14, 15] (reviews[15]).

---

[3] C. K. Ingold, *Ann. Reports.*, **21**, 511 (1924); "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953, pp. 478–482; E. de Barry Barnett, "Mechanism of Organic Chemical Reactions", Blackie and Son Ltd, London, 1957, p. 191; J. Hine, "Physical Organic Chemistry", Mc Graw-Hill, New York, 1956, p. 302; E. S. Gould, "Mechanism and Structure in Organic Chemistry", Rolt, Rinehard and Winston Inc., New York, 1959, p. 594.

[4] E. R. Alexander, "Principles of Ionic Organic Reactions", Wiley, New York, 1950, pp. 34, 45, 56; J. E. Leffler, "The Reactive Intermediates of Organic Chemistry", Interscience, New York, 1956, p. 116; A. Streitwieser Jr., "Solvolytic Displacement Reactions", McGraw-Hill, New York, 1962, p. 126.

[5] P. D. Bartlett , in "Organic Chemistry. An Advanced Treatise", vol. 3 (H. Gilman, ed.), Wiley, New York, 1953, pp. 1, 66, 69; J. A. Berson, in "Molecular Rearrangements", vol. I (P. D. Mayo, ed.), McGraw-Hill, New York, 1963, p. 111; A. Maccoll in "The Transition State", Chem. Soc. Spec. Publication No. 16, London, 1962, p. 159; D. J. Cram, in "Steric Effects in Organic Chemistry" (M. S. Newman, ed.), Wiley, New York, 1956, p. 249.

[6] G. W. Wheland, "Advanced Organic Chemistry", 3rd ed., Wiley, New York, 1960, p. 536.

[7] N. C. Deno, in "Progress in Physical Organic Chemistry", vol. 2, (S. G. Cohen, A. Streitwieser Jr., and R. W. Taft, eds.), Interscience, New York, 1964, p. 129.

[8] J. L. Simonsen and L. N. Owen, "The Terpenes", vol. 2, London, 1949, pp. 156, 290;
E. Müller, "Theoretische Anschauungen der organischen Chemie", Springer Verlag, Berlin 1957, p. 365; W. Hückel, "Theoretische Grundlagen der organischen Chemie", vol. I, 8th, ed., Akad. Verlag, Leipzig, 1956, p. 367.

[9] H. C. Burton and P. F. G. Praill, *Quart. Rev.*, **6**, 302 (1952);
D. Bethell and V. Gold, *ibid.*, **12**, 173 (1958);
C. D. Nenitzescu, in "Carbonium Ions", vol. 1 (G. A. Olah and P. von R. Schleyer, ed.), Interscience, New York (in press).

[10] F. G. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 3274, 3431 (1932); *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 94 (1934); *Chem. Eng. News*, **26**, 668 (1948).

[11] J. E. Gowan and T. S. Wheeler, "Name Index of Organic Reactions", Longmans, London, 1960, p. 249;
H. Krauch and W. Kunz, "Namenreaktionen der organischen Chemie", 2nd ed., A. Hüthig Verlag, Heidelberg, 1962, p. 484;
S. Patai, "Glossary of Organic Chemistry", Interscience, New York, 1962, pp. 140, 190, 218, 220.

[12] G. Wagner and W. Brickner, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **32**, 2302 (1899).

[13] H. Meerwein, *Liebigs Ann. Chem.* **396**, 200 (1913); **405**, 129 (1914); **417**, 255 (1918); **435**, 214 (1924); **453**, 16 (1927); **455**, 227 (1927);
H. Meerwein and W. Unkel, *ibid.*, **376**, 152 (1910).

[14] F. C. Whitmore, E. L. Wittle and A. H. Popkin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 1586 (1936);
F. C. Whitmore and H. S. Rothrock, *ibid*, **54**, 3431 (1932); **55**, 1100 (1933);
F. C. Whitmore and G. H. Fleming, *ibid.*, **55**, 4161 (1933).

[15] a. F. E. Condon, in "Catalysis", vol. 6 (P. H. Emmett, ed.), Reinhold, New York, 1958, pp. 43, 115;
b. H. Pines, in "Advances in Catalysis", vol. I (W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky and E. K. Rideal, eds.), Academic Press, New York, 1948, p. 201; H. Pines and N. E. Hoffman, in "Friedel-Crafts and Related Reactions", vol. 2 (G. A. Olah, ed.), Interscience, New York 1964, p. 1211; H. Pines and J. M. Mavity, in "The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons", vol. 3 (B. T. Brooks, C. E. Boord, S. S. Kurtz and L. Schmerling, eds.) Reinhold, New York, 1955, p. 9;
c. N. N. Lebedev, *Uspekhi Khim.*, **21**, 1399 (1952);
d. G. Egloff, G. Hulla and V. I. Komarewsky, "Isomerization of Pure Hydrocarbons", Reinhold, New York, 1942.

1,2-Shifts are a particular case of sigmatropic changes: orbital symmetries give rise to selection rules [16] which allow within ionic species suprafacial thermal sigmatropic changes of the order $(1, 4n+2)$, where n is an integer, and photochemical ones of the order $(1, 4n)$. Thus ground-state, i.e. thermal, 1,2-shifts are allowed by the symmetries of molecular orbitals and constitute a common pattern of reactions involving carbonium ions.

The question whether delocalization in the transition state yields relatively stable bridged, non-classical ions has given and still gives rise to long and passionate debates [17-21] which need not be summarized here because they are not relevant to the present discussion. We are here concerned only with the question of multiple 1,2-shifts; non-classical structures intervene only so far as a particular case of 1,3-shifts have recently been found to involve protonated cyclopropanes. On reinvestigating the deamination [22] of n-propylamine-1—^{14}C, Reutov and Shatkina [23] found evidence for a 1,3-hydride shift. [24] By means of deuterium and carbon-14 labelling and of nuclear magnetic resonance measurements of the reaction products, subsequent investigators ruled out the hypothesis of two successive 1,2-shifts and argued that a direct 1,3-shift was involved. [25] Non-classical structures were apparently excluded. [26] Recent investigations showed, however, that the formation of edge-protonated cyclopropanes (which had been proposed before [27-29]) explains best the existing data. [30,31]

---

[16] R. B. Woodward and R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2511 (1965).

[17] S. Winstein, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1951**, 63 c; *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 381 (1965).

[18] H. C. Brown, in "The Transition State", Chem. Soc. Spec. Publ. No. 16, London, 1962, p. 140; *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5008 (1964);
H. C. Brown, K. J. Morgan and F. J. Chloupek, *ibid.*, **87**, 2137 (1965).

[19] D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3767 (1964); P. von R. Schleyer, *ibid.*, **86**, 1854 (1964); **87**, 375 (1965);
P. G. Grassman and J. L. Marshall, *ibid.*, **87**, 4648 (1965).

[20] N. C. Deno, W. G. Richey Jr., J. S. Liu, D. N. Lincoln and J. O. Turner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4533 (1965);
E. J. Corey, J. Casanova Jr., P. A. Vatakencherry and R. Winter, *ibid.*, **85**, 169 (1963);
P. Von R. Schleyer, D. C. Kleinfelter and H. G. Richey Jr., *ibid.*, **85**, 479 (1963);
P. R. Story and M. Saunders, *ibid.*, **84**, 4876 (1962);
C. J. Collins, W. A. Bonner and C. T. Lester. *ibid.*, **81**, 466 (1959);
J. A. Berson and P. Reynolds-Waenhoff, *ibid.*, **84**, 682 (1962);
R. Hoffmann, *ibid.*, **86**, 1259 (1964);
W. A. Bonner and T. A. Pritkey, *J. Org. Chem.*, **27**, 2348 (1962).

[21] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2480 (1964).

[22] J. D. Roberts and M. Halmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5759 (1953).

[23] O. A. Reutov, "Probleme teoretice ale chimiei organice", Edit. Acad. Bucharest, 1964, p. 440;
O. A. Reutov and T. N. Shatkina, *Doklady Akad. Nauk*, S.S.S.R., **133**, 606 (1960); *Tetrahedron*, **133**, 606 (1960).

[24] A. B. Susan, *Studii și Cercetări Chim. Acad. Romania*, **14**, 23 (1966).

[25] G. J. Karabatsos and C. E. Orzech Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2838 (1962).

[26] J. D. Roberts and J. A. Yancey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 5558 (1955);
G. J. Karabatsos and J. D. Graham, *ibid.*, **83**, 5250 (1960);
P. S. Skell, I. Starer and A. P. Krapcho, *ibid.*, **82**, 5257 (1960).

Nevertheless the *n*-propyl cation constitutes a special case, and there exists a group of 1,3-shifts of alkyl groups where successive 1,2-shifts are possibly involved. [27, 32] The formation, on treatment with aluminium chloride, of adamantane from tetrahydro-dicyclopentadiene, [33] of isobutane from alkanes, [34a] of t-butylated compounds in the alkylation of benzene with pentene, [34b] or of products derived from isobutene in the reaction of carbon monoxide with propane, [34c] or in the benzoylation of ethylene, [34d] are all explained by multiple 1,2-shifts. [34e]

A direct proof that multiple subsequent 1,2-shifts occur, owing to their low activation energy, during the short lifetime of a carbonium ion, was brought by Karabatsos and co-workers. [35, 36] In trying to clear up two of the unsolved problems of the carbonium ion chemistry, namely the occurrence of intramolecular shifts of higher order than 1,2 [30] and the occurrence of primary carbonium ions, [37] the above authors investigated the reaction of t-pentyl chloride [35] and ^{13}C-labelled t-pentyl-chloride [36]

---

[27] D. P. Stevenson, C. D. Wagner, O. Beeck and J. W. Otvos, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3269 (1952);
F. E. Condon, *J. Org. Chem.*, **21**, 761 (1956).

[28] P. N. Rylander and S. Meyerson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5799 (1956);
F. W. Mc Lafferty, in "Mass Spectrometry of Organic Ions" (F. W. Mc Lafferty, ed.), Acad. Press, New York, 1963, p. 309.

[29] M. S. Silver, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2971 (1960);
P. S. Skell and I. Starer, *ibid.*, **82**, 2971 (1960); **84**, 3962 (1962);
R. L. Baird and A. A. Aboderin, *ibid.*, **86**, 252 (1964); *Tetrahedron Letters*, **1963**, 235
A. A. Aboderin and R. L. Baird, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2300 (1964).

[30] G. J. Karabatsos, C. E. Orzech Jr. and S. Meyerson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**; 4394 (1965).

[31] C. C. Lee, J. E. Kruger and E. W. C. Wong, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3985 (1965);
C. C. Lee and J.E. Kruger, *ibid.*, **87**, 3986 (1965).

[32] N. L. Drake, G. M. Kline and W. G. Rose, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 2076 (1934);
F. C. Whitmore, *ibid.*, **63**, 1120 (1941);
F. C. Whitmore, K. C. Laughlin, J. F. Matuszeki and D. Surmatis, *ibid.*, **63**, 756 (1941);
F. C. Whitmore and W. A. Mosher, *ibid.*, **68**, 281 (1946);
W. A. Mosher and J. C. Cox, *ibid.*, **72**, 3701 (1950);
W. H. Saunders and C. J. Carges, *ibid.*, **82**, 3582 (1960);
N. C. Cook, G. G. Ecke and F. C. Whitmore, cited after ref. 15 a.

[33] P. von R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 3292 (1957);
P. von R. Schleyer and M. M. Donaldson, *ibid.*, **82**, 4645 (1960).

[34] a. B. L. Evering, E. L. D'Ouville, A. P. Lien and R. C. Waugh, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 582 (1953);
b. B. S. Friedman and F. L. Moritz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3430 (1956);
F. C. Whitmore and E. E. Stahly, *ibid.*, **55**, 4153 (1933);
c. C. H. Pines and V. N. Ipatieff, *ibid.*, **69**, 1337, (1947);
A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, *Liebigs Ann. Chem.*, **625**, 66 (1959);
H. Hopff, *Angew. Chem.*, **60**, 218, 245 (1948);
d. H. T. Taylor, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3922;
T. Matsumoto, K. Hata and T. Nishida, *J. Org. Chem.*, **23**, 106 (1958);
e. C. D. Nenitzescu and A. T. Balaban, in "Friedel-Crafts and Related Reactions", vol. 3 (G. A. Olah, ed.), Interscience, New York, 1964, p. 1033.

[35] G. J. Karabatsos and F. M. Vane, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 729 (1963).

[36] G. J. Karabatsos, F. M. Vane and S. Meyerson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4297 (1961); **85**, 733 (1963).

[37] I. Necşoiu, L. Bîrlădeanu and C. D. Nenitzescu, *Chem. and Ind.*, **1961**, 1753.

with aluminium chloride. From monolabelled t-pentyl chloride they obtained dilabelled t-pentyl chloride. This finding proves that classical tertiary and secondary carbonium ions (but not primary carbonium ions whose energy is so high that their concentration is negligible) occur in these reactions. Instead of primary carbonium ions dimeric structures, or protonated cyclopropane, or both, seem to be the real intermediates in 1,2-shifts. At the same time, this finding provides an affirmative answer to a third important question of carbonium ion chemistry, namely the problem if multiple 1,2-shifts do exist.

Reaction mechanisms proposed [38-40] for the isomerization of alkylbenzenes under the action of aluminium chloride [38-44] rest upon the assumption that during the life-span of carbonium ions multiple shifts can occur. These reaction mechanisms were proposed empirically, by writing down the structures of possible carbonium ions connected by 1,2-shifts, and choosing the pathway possessing the supposed smallest activation energy.

Although much less common than for carbonium ions, 1,2-shifts are also known in a few cases for carbanions [45a] (e.g. the Stevens rearrangement [45b]) and for carbon free radicals. [46] The presence of charge is not compulsory, as long as incompletely occupied orbitals are present, as in carbenes. [47] 1,2-Shifts in compounds where the active center (atom with

---

[38] C. D. Nenitzescu, I. Necşoiu, A. Glatz and M. Zalman, *Chem. Ber.*, **92**, 10 (1959);
I. Necşoiu and C. D. Nenitzescu, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **6**, 259 (1961);
C. D. Nenitzescu and A. Glatz, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 505 (1959).

[39] C. D. Nenitzescu, *Experientia*, **16**, 332 (1960).

[40] D. Fărcaşiu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 457 (1965).

[41] R. M. Roberts and S. G. Brandenberger, *Chem. and. Ind.*, **1955**, 227; *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 5484 (1957);
R. M. Roberts, Y. W. Han, C. H. Schmidt and A. D. Davis, *ibid.*, **81**, 640 (1959);
R. M. Roberts and Y. W. Han, *ibid.*, **85**, 1168 (1963).

[42] R. M. Roberts and J. E. Douglass, *Chem. and. Ind.*, **1958**, 1557; *J. Org. Chem.*, **28**, 1225 (1963);
J. E. Douglass and R. M. Roberts, *Chem. and. Ind.*, **1959**, 926; *J. Org. Chem.*, **28**, 1229 (1963).

[43] R. M. Roberts, E. K. Bayliss and G. J. Fonken, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3454 (1963).

[44] R. N. Greene, *Diss. Abs.*, **26**, 694 (1965);
A. A. M. Khalaf, *ibid.*, **26**, 698 (1965);
R. M. Roberts, A. A. Khalaf and R. N. Greene, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 2846 (1964);
A. A. Khalaf and R. M. Roberts, *J. Org. Chem.*, **31**, 89 (1966).

[45] a. C. R. Hauser and S. W. Kantor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1437 (1951);
b. G. W. Watt, *Chem. Rev.*, **46**, 317 (1950).
c. D. J. Cram, "Fundamentals of Carbanion Chemistry", Academic Press, New York, 1965, p. 223.

[46] M. S. Kharasch, A. C. Poskhus, A. Fono and W. Nudenberg, *J. Org. Chem.*, **16**, 1458 (1951);
R. H. Hall, R. G. Pyke and G. F. Wright, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1597 (1952);
W. H. Urry and N. Nikolaides, *ibid.*, **74**, 5163 (1952);
F. H. Seubold,, *ibid.*, **75**, 2532 (1953).

[47] W. Kirmse, "Carbene Chemistry", Academic Press, New York. 1964, p. 54;
W. Kirmse and B. von Bülow, *Chem. Ber.*, **96**, 3316, 3323 (1963).

unfilled orbital) is different from carbon, e.g. phosphorus,[48] silicium,[49] etc. are also known; the Beckmann, Lossen, Curtius and Schmidt rearrangements[3,4,10,50a] involve 1,2-shifts to nitrogen; similar rearrangements are known to electron-deficient oxygen atoms.[50b]

It appears interesting to devise a mathematical treatment of the multiple 1,2-shifts, allowing one to calculate the number of all possible ions which can be formed by such shifts from a given species, the number of successive shifts required for interconverting two given ions from a set, and the number of independent pathways allowing this interconversion. Such a treatment enables one to devise complete sets of interconvertible carbonium ions and to compute the probability of finding a certain compound among the isomerization products of a given ion (with certain assumptions about the activation energies of the successive shifts).

It is the purpose of the present paper to develop such a treatment.

II. CONVENTIONS, DEFINITIONS AND SYMBOLS

An 1,2-shift (Whitmore shift or β-shift) is illustrated by the conversion of a carbonium ion I into a different carbonium ion II

$$\underset{\text{I}}{R_1R_2R_3C-\overset{\oplus}{C}R_4R_5} \rightarrow \underset{\text{II}}{R_1R_2\overset{\oplus}{C}-CR_3R_4R_5}$$

1°. The whole group of interconvertible isomers, e.g. carbonium ions, constitute a *set*; every isomer is an *element* of this set and is denoted by a group of numbers, e.g.

$$\text{I} \equiv R_1R_2R_3 \ast R_4R_5\,; \quad \text{II} \equiv R_1R_2 \ast R_3R_4R_5$$

or, more simply

$$\text{I} \equiv 1, 2, 3 \ast 4,5\,; \quad \text{II} \equiv 1, 2 \ast 3, 4, 5$$

2°. Every element (isomer) is constituted from two or more *centers* (atoms) linked by covalent bonds in the molecular framework, and from several *substituents* which migrate (shift) in the isomerization process from one center to the adjoining center, giving rise to the 1,2-shift. In the notation adopted by convention 1°, the centers are not indicated, and an element is represented by the indices of its substituents.

3°. All substituents bonded to one center constitute a *segment*. Every element of the set of isomers contains therefore at least two segments. In the notation adopted in the present paper, the segments are

[48] C. E. Griffin, E. H. Uhing and A. D. F. Toy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4757 (1965).

[49] F. C. Whitmore, L. H. Sommer and J. Gold, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1976 (1947); L. H. Sommer, D. L. Barley, J. R. Gould and F. C. Whitmore, *ibid.*, **76**, 801 (1954); W. B. Barie Jr. and D. R. Weyenberg, *ibid.*, **81**, 251 (1959).

[50] a. M. S. Newman and P. M. Hay, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2322 (1953); C. R. Hauser and W. B. Renfrow, Jr., *ibid.*, **59**, 121 (1937) and subsequent papers;
b. R. Criegee, *Liebigs Ann. Chem.*, **560**, 127 (1948);
R. Criegee and H. Dietrich, *ibid.*, **560**, 135 (1948).

separated by an asterisk ∗. Within one segment, the order of indices has no importance, therefore the increasing order was adopted for convenience. Since by convention 2° the centers are not indicated, the order of segments within an element is significant (see 5°).

4°. A segment in which all valences of the central atom are satisfied by covalent bonding to substituents or adjacent centers is called a *saturated segment*. An *unsaturated segment* possesses a center with a free valence. Since there are no centers with more than one free valence, a migration of a substituent (1,2-shift) converts an unsaturated segment into a saturated one and an adjacent saturated segment into an unsaturated one.

By convention, the unsaturated segment will be indicated by writing the respective substituent numbers in boldface. Thus the complete notation for I is

$$\mathrm{I} \equiv 1,\ 2,\ 3 \ast \mathbf{4},\ \mathbf{5}$$

Every element contains one unsaturated segment.

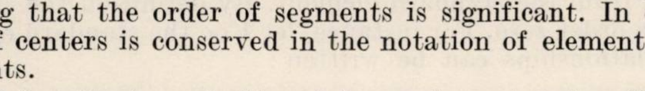
5°. Two elements of the same set, formed from the same segments but in inverse order are called *antipodes*. They are distinct when the centers can be distinguished by chemical or isotopic non-equivalence, e.g.

$$\underset{\mathrm{III}}{R_1R_2\overset{\oplus}{C} - NR_3R_4}\,(\mathbf{1},\ \mathbf{2} \ast 3,\ 4) \text{ and } \underset{\mathrm{IV}}{R_3R_4\overset{\oplus}{C} - NR_1R_2}\,(\mathbf{3},\ \mathbf{4},\ \ast\, 1,\ 2)$$

$$R_1R_2R_3^{13}C - {}^{12}\overset{\oplus}{C}R_4R_5\,(1, 2, 3 \ast \mathbf{4}, \mathbf{5}) \text{ and } R_4R_5\,{}^{13}\overset{\oplus}{C} - {}^{12}CR_1R_2R_3\,(\mathbf{4},\ \mathbf{5} \ast 1, 2, 3)$$

These types of non-equivalence are taken into account by convention 3° specifying that the order of segments is significant. In other words the order of centers is conserved in the notation of elements containing two segments.

6°. A 1,2-shift of a substituent in an element A is called β-*transition* and is denoted by β(A). For instance the conversion I→II is one of the three possible processes β(I), in which one of the three groups R_1, R_2 or R_3 migrates.



$$\begin{tikzcd} & R_1R_2\overset{\oplus}{C}-CR_3R_4R_5 \quad (\mathrm{II}) \\ \underset{\mathrm{I}}{R_1R_2R_3C-\overset{\oplus}{C}R_4R_5} \arrow[ur, shift left, "\sim R_3"] \arrow[r, shift left, "\sim R_1"] \arrow[dr, shift left, "\sim R_2"'] & R_2R_3\overset{\oplus}{C}-CR_1R_4R_5 \quad (\mathrm{V}) \arrow[l, shift left] \arrow[ul, shift left] \\ & R_1R_3\overset{\oplus}{C}-CR_2R_4R_5 \quad (\mathrm{VI}) \arrow[ul, shift left] \end{tikzcd}$$

Every β-transition is reversible; evidently, a β-transition leads from an element to another element of the same set. In all future schemes such a reversible β-transition is represented by a line on which the index of the migrating substituent can be denoted. Taking into account conventions 1° and 4°, the β-transitions of element I are represented as follows :

$$\begin{tikzcd}
 & \mathbf{1},\ \mathbf{2} \ast 3,\ 4,\ 5 & \text{(II)} \\
1,\ 2,\ 3 \ast \mathbf{4},\ \mathbf{5} \arrow[ur, dash, "3"] \arrow[r, dash, "1"] \arrow[dr, dash, "2"'] & \mathbf{2},\ \mathbf{3} \ast 1,\ 4,\ 5 & \text{(V)} \\
\text{I} & \mathbf{1},\ \mathbf{3} \ast 2,\ 4,\ 5 & \text{(VI)}
\end{tikzcd}$$

7°. Two elements of the set of isomers which can be obtained from one another by one β-transition are called *neighbours*. For instance, the three carbonium ions II, V and VI are the neighbours of I. The following relationship holds :

$$\text{II} = \beta\,(\text{I})\,; \qquad \text{V} = \beta\,(\text{I})\,; \qquad \text{VI} = \beta\ (\text{I})$$

and reciprocally :

$$\text{I} = \beta\,(\text{II})\,; \qquad \text{I} = \beta\,(\text{V})\,; \qquad \text{I} = \beta\,(\text{VI})$$

8°. The *connectivity of an element* from the given set, is defined as the number of substituents from the saturated segments neighbouring the unsaturated segment. For instance elements I, II, V, and VI have a connectivity 3, and elements III and IV (belonging to another set) have a connectivity 2. It can be observed that the connectivity of an element is equal to the number of its neighbours.

9°. A sequence of β-transitions starting from one element and ending to the same element without involving twice any element is called a *circuit*.

10°. If an element of a given set is taken as *standard element*,* the *order* of any element from the set relatively to the standard element is defined as the smallest number of transitions necessary for obtaining this element from the standard element. By definition the standard element has the order zero. For instance, let I be the standard element. The following relationships can be written :

$$\text{I} = \beta^{\circ}\,(\text{I})\,; \quad \text{II} = \beta^{1}\,(\text{I})\,; \quad \text{V} = \beta^{1}\,(\text{I})\,; \quad \text{VI} = \beta^{1}\,(\text{I}).$$

All neighbours of I have order 1. By considering also the transition

$$\underset{\text{II}}{\mathbf{1},\ \mathbf{2},\ \ast 3,\ 4,\ 5,}\ \xrightarrow{4}\ \underset{\text{VII}}{1,\ 2,\ 4 \ast \mathbf{3},\ \mathbf{5}}$$

it can be written VII $= \beta^2\,(\text{I}) = \beta\,(\beta\,(\text{I}))$, i.e. element VII has order 2 relatively to the standard element I. Similarly, all neighbours of elements from β^1 (I), i.e. of elements II, V and VI have order 2 (with the exception of I which has order 0).

11°. All elements of the same order constitute *a class of elements*.

As a consequence of conventions 10° and 11°, the neighbours of elements from class β^{p-1}(I), distinct from those of class β^{p-2}(I), are denoted by β^{p} (I).

---

* In practice, the standard element is the first species able to undergo 1,2-shifts formed during a reaction from a stable species.

III. ANALYSIS OF SEVERAL EXAMPLES

For illustration several cases will be discussed taking as example of quinquevalent atom phosphorus, of quadrivalent atom carbon, of trivalent atom nitrogen and of divalent atom oxygen. A remark must be made concerning the last two kinds of atoms which possess unshared electron pairs : these electrons can become involved in the bonding, therefore boron and beryllium would have been more suitable examples of tri- and divalent atoms. Such compounds are, however, uncommon ; however, it must be borne in mind that nitrogen and oxygen are here taken rather as prototypes of tri- and divalent atoms than as actual nitrogen and oxygen.

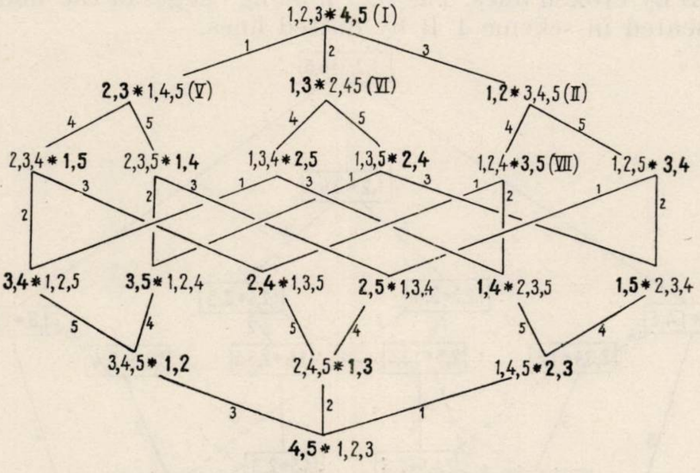
A. Two-center elements

A 1. *Centers with equal valencies*

A 1a. *Carbon-carbon centers (even valencies)*

Carbonium ion I (1, 2, 3 * **4, 5**) is considered. The two centers are considered different (for instance by isotopic labelling), hence the elements 1, 2, 3 * **4, 5** and **4, 5** * 1, 2, 3 are not identical, but are antipodes (convention 5°).

With I as standard element, the table of all elements from this set and of transitions between them is presented in scheme 1A.*



Scheme 1A

Scheme 1 A shows that the branching tree emerging from the standard element closes itself at the antipode of the standard element. The set contains 20 elements, which are equivalent i.e. each has three neighbours and an antipode.

The smallest number of β-transitions from an element to its antipode is 5, therefore the antipode has order 5. Thus there exist six classes of elements containing 1, 3, 6, 6, 3 and 1 elements of orders 0, 1, 2, 3, 4 and 5, respectively. From one element one can arrive at its antipode by 12 independent pathways. The total number of β-transitions connecting the 20 elements of set Ala, presented in scheme 1A ,is 30. The smallest circuit contains six β-transitions from any element, e.g.

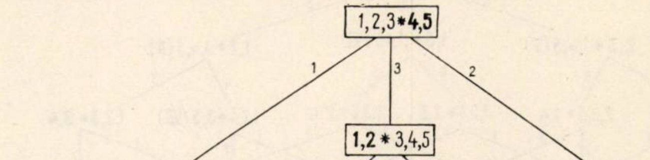
---

* Roman numerals of formulas are indicated on this and the following schemes only if they were mentioned previously.

$$1,2,3\ast\mathbf{4,5}\overset{3}{-}\mathbf{1,2}\ast 3,4,5\overset{4}{-}1,2,4\ast\mathbf{3,5},\overset{1}{-}\mathbf{2,4}\ast 1,3,5,\overset{3}{-}2,3,4\ast$$
$$\ast\mathbf{1,5}\overset{4}{-}\mathbf{2,3}\ast 1,4,5\overset{1}{-}1,2,3\ast\mathbf{4,5}$$

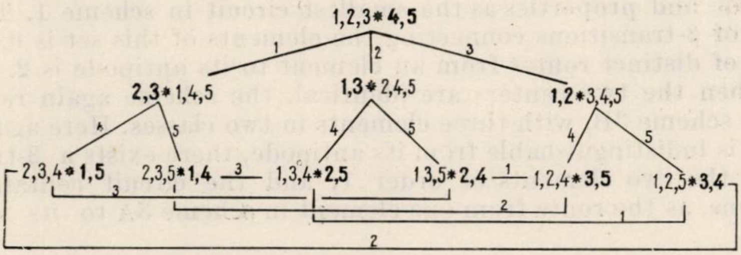
In any such circuit, the first three transitions involve three different substituents (any of the given five), then from the element of order three thus obtained the same three substituents migrate back in the same order. These characteristics of the smallest circuit are the same in all sets to be discussed, unless otherwise stated.

As presented in scheme 1A, the equivalence of the 20 elements is not readily apparent. It must be emphasized that any of the 20 elements can be chosen as standard element without affecting the form of the scheme. A representation corresponding more closely to the properties of this set involves a regular pentagonal dodecahedron. The 20 vertices represent the 20 elements of the set. From the 30 edges of the dodecahedron, 24 correspond to β-transitions (4 edges of every pentagonal face). The 6 remaining β-transitions connect non-adjacent vertices of the dodecahedron (are, therefore, "within" the dodecahedron), leading to the smallest circuit of 6 β-transitions. Such transitions are represented in scheme 1 B by broken lines. The six "missing" edges of the dodecahedron are represented in scheme 1 B by dotted lines.



Scheme 1B

When the two centers are equivalent (nonlabelled $R_1R_2R_3C\text{-}\overset{\oplus}{C}R_4R_5$ system), scheme 1 reduces to half, i.e. scheme 2, with 10 elements, grouped in three classes containing 1,3 and 6 elements of order 0,1 and 2 respectively.



Scheme 2

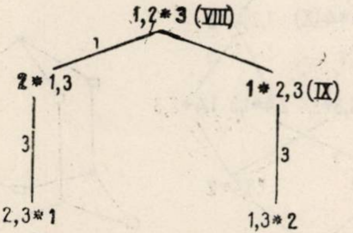
The differences between scheme 1 and scheme 2 are the following:
(i) The order of segments in the latter does not matter, i.e. 1,2,3∗**4,5** is identical with **4,5**∗1,2,3, so that an element is indistinguishable from its antipode.
(ii) There exist β-transitions among elements of the same order in the class of order 2.
(iii) The number of β-transitions for the smallest circuit is 5, equal to the smallest number of β-transitions from an element to its antipode in scheme 1. This property is general: the smallest circuit in a system of two equivalent centers has the same number of β-transitions as the smallest route between two antipodes in the same system with non-equivalent centers.

A 1b. *Nitrogen-nitrogen centers (odd valencies).*

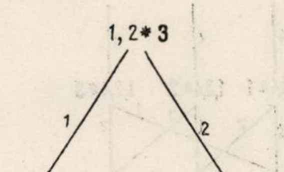
Isomerizations are of type

$$\underset{\text{VIII}}{R_1R_2{}^{14}N - {}^{15}\overset{\oplus}{N}R_3} \xrightleftharpoons{\sim R_2} \underset{\text{IX}}{R_1{}^{14}\overset{\oplus}{N} - {}^{15}NR_2R_3}$$

The complete set is presented in scheme 3A, considering the two centers non-equivalent by isotopic labelling.



Scheme 3A



Scheme 3B

The set represented in scheme 3A contains 6 equivalent elements, each of which has two neighbours and an antipode. The number of β-transitions from an element to its antipode is 3, hence the antipode has order 3. There are therefore four classes of elements containing 1,2,2 and 1 element of orders 0,1,2 and 3, respectively. The circuit has the same magnitude and properties as the smallest circuit in scheme 1. The total number of β-transitions connecting the elements of this set is 6, and the number of distinct routes from an element to its antipode is 2.

When the two centers are identical, the scheme again reduces to half, i.e. scheme 3B, with three elements in two classes. Here again every element is indistinguishable from its antipode, there exists a β-transition between the two elements of order 1, and the circuit contains three transitions, as the route from one element in scheme 3A to its antipode.

A 2. *The valencies of the two centers differ by one unit*

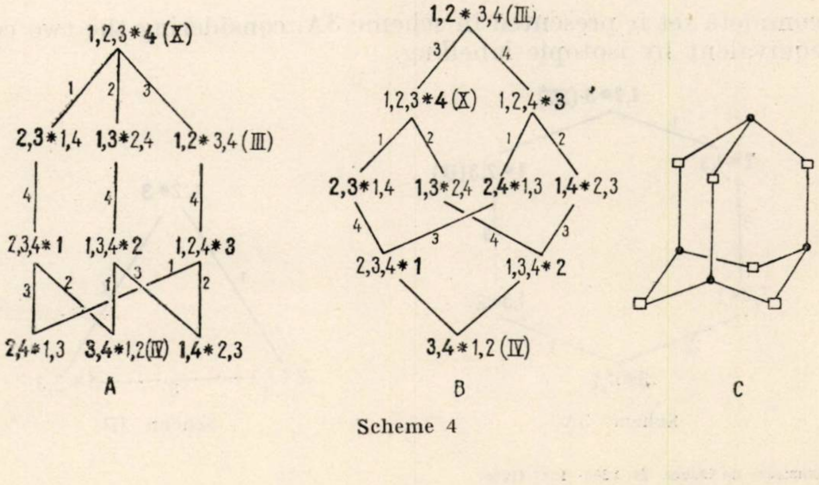
A 2a. *Carbon-nitrogen centers* (*the higher valency even*)

The isomerizations are of type

$$\underset{\textstyle X}{R_1R_2R_3C-\overset{\oplus}{N}R_4} \rightleftarrows \underset{\textstyle III}{R_1R_2\overset{\oplus}{C}-NR_3R_4}$$

The complete table of the set is represented in scheme 4.
The set consists of 10 non-equivalent elements : four of them (e.g.X) have connectivity 3, and the remaining six (e.g.III) have connectivity 2. Only the latter elements have antipodes.

Owing to the non-equivalence of elements, the table of the set can be presented in two different arrangements, choosing as standard an element of type X (scheme 4A) or of type III (scheme 4B). In the first arrangement, the standard element has no antipode ; there are four classes of elements of order 0,1,2 and 3, containing 1, 3,3, and 3 elements, respectively.



Scheme 4

From the standard element one can reach an element from class 3 by two distinct routes involving three β-transitions each. In the second arrangement, the standard element has an antipode, the shortest route between antipodes involving four β-transitions. Consequently, the antipode has order 4, and the five classes of order 0,1,2,3, and 4 contain 1,2,4,2, and 1 element, respectively. The total number of β-transitions connecting these ten elements is 12.

These properties are more clearly evinced by a threedimensional representation of the set, shown in scheme 4C. This is the adamantane or the urotropine skeleton, on which the elements of type X are indicated by dots and those of type III by squares.

A 2b. *Carbon-phosphorus centers (the higher valency odd)*

The isomerizations are of type

$$R_1R_2R_3R_4P - \overset{\oplus}{C}R_5R_6 \rightleftharpoons R_1R_2R_3\overset{\oplus}{P} - CR_4R_5R_6$$

XI XII

From an examination of the complete table of this set, which is too complicated to be reproduced here, the following conclusions can be drawn. The set consists of 35 elements, from which 15 are of type XI, with connectivity 4, and 20 are of type XII forming 10 pairs of antipodes, with connectivity 3. These 35 elements are connected by 60 β-transitions. The table can be again written in two arrangements, by choosing as standard an element of type XI (having no antipode) or of type XII (possessing an antipode). In the former arrangement there are six classes of orders 0 to 5 containing 1,4,8,12,6 and 4 elements, respectively; in the latter arrangement, the antipode of the standard element has order 6, therefore the shortest route between two antipodes involves 6 β-transitions and there exist seven classes with 1,3,9,9,9,3 and 1 elements each. There are 36 different routes from an element of type XII to its antipode; from an element of type XI there are 12 distinct shortest routes for reaching a given element from the class with the highest order relatively to the starting element.

A 3. *The valencies of the two centers differ by two or more units*

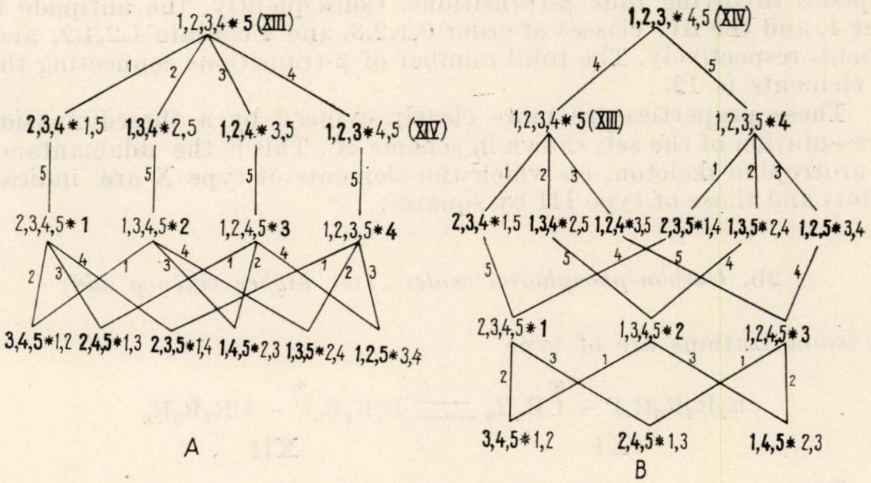
A 3a. *Nitrogen-phosphorus centers*

The isomerizations are of type

$$R_1R_2R_3R_4P - \overset{\oplus}{N}R_5 \rightleftharpoons R_1R_2R_3\overset{\oplus}{P} - NR_4R_5$$

XIII XIV

From the representation of the set (scheme 5), the following observations can be made. The set contains 15 elements, five with connectivity 4, and ten with connectivity 2. There are no antipodes. The table can be written in two arrangements, with standard elements of type XIII (scheme 5A) or of type XIV (scheme 5B).


1,2,3,4*5 (XIII)
2,3,4*1,5
1,3,4*2,5
1,2,4*3,5
1,2,3*4,5 (XIV)
2,3,4,5*1
1,3,4,5*2
1,2,4,5*3
1,2,3,5*4
3,4,5*1,2
2,4,5*1,3
2,3,5*1,4
1,4,5*2,3
1,3,5*2,4
1,2,5*3,4
A
1,2,3,*4,5 (XIV)
1,2,3,4*5 (XIII)
1,2,3,5*4
2,3,4*1,5
1,3,4*2,5
1,2,4*3,5
2,3,5*1,4
1,3,5*2,4
1,2,5*3,4
2,3,4,5*1
1,3,4,5*2
1,2,4,5*3
3,4,5*1,2
2,4,5*1,3
1,4,5*2,3
B

Scheme 5

Arrangement A has four classes of order 0,1,2 and 3, containing 1,4,4, and 6 elements, respectively. Arrangement B has five classes contaϊning 1,2,6,3 and 3 elements, respectively. The number of distinct routes for reaching from the standard element by the smallest number of β-transitions any element of order 3 in arrangement A is two, and of order 4 in arrangement B is four. The total number of β-transitions in schemes 5 is 20.

B. Three-center elements

From the possible systems that with three non-equivalent carbon centers will be selected.

$$R_1R_2R_3\,{}^{12}C - {}^{13}\overset{\oplus}{C}R_4 - {}^{14}CR'_5R_6R_7 \xrightleftharpoons{\sim R_3} R_1R_2\,{}^{12}\overset{\oplus}{C} - {}^{13}CR_3R_4 - {}^{14}CR'_5R_6R_7$$

XV **XVI**

Unlike two-center systems, three-center systems can give rise to two types of transitions. One type is identical to that encountered in two-center systems and is illustrated by the above process. The second type can be illustrated by assimilating ion XVI with ion II in which the migrating group R_5 is $CR'_5R_6R_7$, as shown below.

$$R_1R_2\,{}^{12}\overset{\oplus}{C} - {}^{13}CR_3R_4 - {}^{14}CR'_5R_6R_7 \xrightleftharpoons{\sim {}^{14}CR'_5R_6R_7} R'_5R_6R_7\,{}^{14}C - {}^{12}CR_1R_2 - {}^{13}\overset{\oplus}{C}R_3R_4$$

XVI **XVII**

This latter type of migration affects the molecular framework. Therefore the following supplementary conventions must be introduced :

12°. Between three-center elements there are two β-transition types : *conserving transitions*, which do not modify the segment order within the element (e.g. XV⇄XVI) and *non-conserving transitions*, which change the order of segments (e.g. XVI⇄XVII).

13°. The set of three-center elements is divided into three *subsets* corresponding to the three possible permutations of the centers, or segments. In the example above, the sequences of centers in the three subsets are ^{12}C-^{13}C-^{14}C, ^{12}C-^{14}C-^{13}C, and ^{13}C-^{12}C-^{14}C. A subset contains therefore all elements with the same sequence of centers. In order to distinguish between different subsets when this cannot be done on the basis of valence differences, the notation of elements will include two centers, e.g.

$$^{13}\mathrm{C}\ 1,2,3 \ast {}^{12}\mathrm{C}\ 4,5 \ast \mathbf{6,7}\,; \qquad ^{14}\mathrm{C}\ 1,2,3 \ast {}^{12}\mathrm{C}\ 4,5 \ast \mathbf{6,7}\,;$$

XVIII XIX

$$^{12}\mathrm{C}\ 1,2,3 \ast {}^{14}\mathrm{C}\ 4,5 \ast \mathbf{6,7},$$

XX

Convention 5° is still valid, for instance XV and XXI are antipodes.

$$^{12}\mathrm{C}\ 1,2,3 \ast {}^{13}\mathbf{C}\ \mathbf{4} \ast 5,6,7\,; \qquad ^{12}\mathrm{C}\ 5,6,7 \ast {}^{13}\mathbf{C}\ \mathbf{4} \ast 1,2,3$$

XV XXI

When there are no atom pairs with the same valence, the notation of centers is no longer necessary, e.g. XXII and XXIII are easily discernible.

$$R_1R_2R_3C - \overset{\oplus}{P}R_4R_5 - NR_6R_7 \text{ abbreviated as } 1,\ 2,\ 3 \ast \mathbf{4},\ \mathbf{5} \ast 6,\ 7$$

XXII

$$R_1R_2R_3\overset{\oplus}{P} - CR_4R_5 - NR_6R_7 \text{ abbreviated as } \mathbf{1},\ \mathbf{2},\ \mathbf{3} \ast 4,\ 5 \ast 6,\ 7$$

XXIII

14°. According to their position in the element *middle segments* and *marginal segments* (left or right) can be distinguished.

A few examples of three-center systems will be analysed. Since the schemes representing these sets are too complex to be reproduced here, only the conclusions will be exposed.

B 1. *Elements with one or more centers with valencies lower than four*

B 1 *a. Non-connected sets*

When the valencies of the three centers are 2,2 and 2 (e.g. system O-O-O), 3, 2 and 2 (e.g. system N-O-O), 3,3 and 2 (e.g. system N-N-O), 3, 3, and 3 (e.g. system N-N-N) or 4, 2, and 2 (e.g. system C-O-O) not all elements of the set are connected by β-transitions, that is on starting from any standard element, one cannot obtain by β-transitions any other element of the set. For instance, from element XXIV one cannot obtain by β-transitions element XXV

$$R_1R_2R_3C{-}O{-}\overset{\oplus}{O} \qquad R_1R_2\overset{\oplus}{C}{-}O{-}O{-}R_3$$

XXIV XXV

B 1b. *Connected sets*

In the other cases, all elements of the set are connected by β-transitions. The elements in which the middle segment has a center with valence lower than four cannot be obtained from any standard element unless non-conserving transitions are involved. For instance from element XXVI (in the system $C{-}C{\leftarrow}N$), the element XXVII belonging to the same subset cannot be obtained unless at least two non-conserving transitions are involved.

$$R_1R_2R_3C{-}NR_4{-}\overset{\oplus}{C}R_5R_6 \qquad R_1R_2R_6C{-}NR_4{-}\overset{\oplus}{C}R_3R_5$$

XXVI XXVII

B 2. *Elements in which all three centers have valencies equal to, or higher than, four*

All elements belonging to the same subset are connected by conserving β-transitions. Elements in which the unsaturated segment is marginal are connected by a non-conserving transition to an element belonging to a different subset of the given set.

B 2a. *Carbon-carbon-carbon centers*

From the three-center systems, the most important is that involving only carbon centers. The system in which the three centers are non-equivalent by isotopic labelling is illustrated by the two kinds of β-transitions (conserving, XV$\rightleftarrows$XVI and non-conserving XVI$\rightleftarrows$XVII).

The complete table of this set contains 1680 elements, divided among three subsets of 560 elements each, and having as middle center ^{12}C, ^{13}C , and ^{14}C, respectively. From these 1680 elements, 420 have connectivity 6 (the unsaturated segment is the middle segment); the remaining 1260 elements have connectivity 3 (the unsaturated segment is a marginal segment) and by non-conserving transitions they connect the three subsets. Every element has an antipode belonging to the same subset. The total number of β-transitions connecting the elements of the set is 3150, from which 2520 are conserving and 630 non-conserving.

If all three carbon atoms are equivalent, i.e. non-labelled, the three subsets become indistinguishable and the set reduces to one of them (i.e. 560 elements).

The minimum number of β-transitions for reaching from an element, its antipode, is 14 (all of conserving type).

The magnitude and properties of the smallest circuit are the same as in two-center systems. It can either involve 6 conserving transitions, or 4 conserving and 2 non-conserving transitions.

IV. MATHEMATICAL TREATMENT

IV A. Two-center elements

The general formula of an element with two centers Q and Q′ of valencies $i + 1$ and $k + 2$ respectively, is $(R_{a_1} R_{a_2} \ldots R_{a_i})\, Q - Q'(R_{a_{i+1}} R_{a_{i+2}} \ldots R_{a_{i+k}})$ (XXVIII), where R_{a_i} are substituents and the second segment is unsaturated. The notation of this element XXVIII which will be taken in the following discussion as standard element and denoted by *s* (the order of centers being always Q, then Q′) is

$$s = a_1 a_2, \ldots, a_i \ast a_{i+1}, a_{i+2}, \ldots\ a_{i+k}$$

The shift of a substituent, e.g. a_i, from the first to the second segment will be written as (1).

$$\beta\,(a_1 a_2, \ldots, a_i \ast a_{i+1}, a_{i+2}, a_{i+k}) = a_1, a_2, \ldots a_{i-1} \ast a_i, a_{i+1}, \ldots a_{i+k} \qquad (1)$$

and the inverse transition of a substituent, e.g. a_{i+1}, from the second segment to the first one will be written as (2).

$$\begin{aligned}\beta\,(a_1, a_2, \ldots a_{i-1} \ast a_i, a_{i+1}, \ldots a_{i+k}) = a_1, a_2, \ldots a_{i-1}, a_{i+1} \ast \\ \ast\, a_i, a_{i+2}, a_{i+3}, \ldots a_{i+k}\end{aligned} \qquad (2)$$

In any set, all substituents of a segment are equivalent, i.e. the migrating substituent from the saturated to the unsaturated segment can be any of the i or $k + 1$ substituents of the saturated segment.

1. The number of elements in the set is

$$C^{i}_{i+k} + C^{i-1}_{i+k} = C^{i}_{i+k+1}$$

from which C^{i}_{i+k} elements have connectivity i, and C^{i-1}_{i+k} have connectivity $k + 1$.

By induction over p, it can easily be demonstrated that

$$\begin{aligned}\beta^{2p-1}(s) = a_1 a_2, \ldots a_{i-p}, a_{i+1}, a_{i+2}, \ldots, a_{i+p-1} \ast \\ \ast a_{i+p}, a_{i+p+1}, \ldots, a_{i+k}, a_{i-p+1}, a_{i-p+2}, \ldots, a_i\end{aligned} \qquad (3')$$

$$\begin{aligned}\beta^{2p}(s) = a_1, a_2, \ldots a_{i-p}, a_{i+1}, a_{i+2}, \ldots, a_{i+p} \ast \\ \ast a_{i+p+1}, a_{i+p+2}, \ldots, a_{i+k}, a_{i-p+1}, a_{i-p+2}, \ldots, a_i\end{aligned} \qquad (3'')$$

This means that any element from the class of order $2p-1$ is obtained from the standard element XXVIII or *s* by the migration of p substituents from Q to Q′ (from left to right) and of $p-1$ substituents from

Q′ to Q (from right to left); any element from the class of order 2p is obtained from the standard element *s* by the migration of p substituents from Q to Q′ and of other p substituents from Q′ to Q.

Let $N[\beta^t(s)]$ be the number of elements in class $\beta^t(s)$. It can easily be proved that:

$$N[\beta^0(s)] = C_i^i \cdot C_k^0$$

$$N[\beta^1(s)] = C_i^{i-1} \cdot C_k^0$$

$$N[\beta^2(s)] = C_i^{i-1} \cdot C_k^1$$

$$N[\beta^3(s)] = C_i^{i-2} \cdot C_k^1$$

$$\vdots \qquad \vdots$$

$$N[\beta^{2p-1}(s)] = C_i^{i-p} \cdot C_k^{p-1} = C_i^p \cdot C_k^{p-1}$$

$$N[\beta^2(s)] = C_i^{i-p} \cdot C_k^p = C_i^p \cdot C_k^p$$

2. The total number of β-transitions connecting the elements of the set is

$$\frac{1}{2}\left[iC_{i+k}^{i} + (k+1)\,C_{i+k}^{i-1}\right]$$

3. In order to be able to calculate the number of classes into which the set is divided, one should discuss three cases: $i > k$, $i = k$, and $i < k$. Since, however, the standard element can be chosen arbitrarily, the last two cases are reducible to the first one (for $i = k$ one takes an element from class I as standard, and for $i < k$ one reverts the indices i and k).

It was shown that the schemes of such sets can be written in two different arrangements, differing by their number of classes (cf. III A2 and III A3). Therefore all three cases $i \lesseqgtr k$ will be studied.

(i) $i > k$. In this case an element of class $2k + 1$ is

$$\beta^{2k+1}(s) = \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \ldots, \mathbf{a}_{i-k-1}, \mathbf{a}_{i+1}, \mathbf{a}_{i+2}, \ldots \mathbf{a}_{\overline{i+k}} \ast$$
$$\ast\, a_{i-k}, a_{i-k+1}, \ldots a_i$$

It is evident that no new element $\beta^{2k+2}(s)$ can be obtained from such an element by a β-transition, hence the number of classes

$$\beta^t(s) \text{ is } 2k + 1, \text{excepting } \beta^0(s) = s$$

(ii) $i < k$. In this case, an element of class $\beta^{2i}(s)$ is

$$\beta^{2i}(s) = a_{i+1}, a_{i+2}, \ldots a_{i+i} \ast \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \ldots \mathbf{a}_i, \mathbf{a}_{i+i+1}, \mathbf{a}_{i+i+2}, \ldots, \mathbf{a}_{i+k}$$

As in the preceding case, this is the class of highest order, therefore excepting $\beta^0(s)$, the number of classes $\beta^t(s)$ is 2 i.

(iii) $i = k$. In this case the number of classes $\beta^t(s)$ is $2i = 2k$, excepting class $\beta^0(s)$.

4. From the above data, it appears that an element belonging to class $\beta^{2p}(s)$ has i neighbours, and an element from class $\beta^{2p-1}(s)$ has $k+1$ neighbours.

It will be shown that an element from class $\beta^{2p-1}(s)$ has p neighbours of class $\beta^{2p-2}(s)$ and $k-p+1$ neighbours of class $\beta^{2p}(s)$.

Proof. If $x \in \beta^{2p-1}(s)$, taking into account relationship (3′) it can be observed that elements $\beta(x) \in \beta^{2p}(s)$ are obtained by shifting, from the right-hand segment to the left-hand segment, the indices which have not yet undergone a shift (i.e. the substituents which have not yet undergone a β-transition). There are : $k-(p-1) = k-p+1$ such indices, and $k+1-(k-p+1) = p$ elements $\beta(x) \in \beta^{2p-2}(s)$. Q.E.D.

Similarly, it can be demonstrated that an element $x \in \beta^{2p}(s)$ has p neighbours in class $\beta^{2p-1}(s)$ and $i-p$ neighbours in class $\beta^{2p+1}(s)$.

5. The smallest number of β-transitions necessary for obtaining from the standard element a given element is equal to the order of the latter, i.e. to the number of substituents which are in a different segment in the given element relatively to the standard element.

6. If the standard element has an antipode, this has the highest order from all elements in the set. The minimum number of transitions necessary for converting the standard element into its antipode equals the total number of classes, excepting class $\beta^0(s) = s$.

7. The number of distinct routes for obtaining from the standard element any element from the class of highest order will be studied separately for the three cases $i \lesseqgtr k$.

(i) $i > k$. Taking into account the results under 4 above, it follows that :

— An element from the class of highest order $(2k+1)$ can be obtained from the $k+1$ elements constituting class $\beta^{2k}(s)$, because it has $k+1$ neighbours in this class, according to 4.

— An element from class $\beta^{2k}(s)$ has k neighbours in class $\beta^{2k-1}(s)$, therefore it can be obtained from k distinct elements belonging to this class.

— An element from class $\beta^{2k-1}(s)$ can be obtained from k distinct elements belonging to class $\beta^{2k-2}(s)$.

— An element from class $\beta^{2k-2}(s)$ can be obtained from $k-1$ distinct elements of class $\beta^{2k-3}(s)$.

— An element from a certain class $\beta^{2p-2}(s)$ can be obtained from $p-1$ distinct elements of class $\beta^{2p-3}(s)$.

— An element from class $\beta^{2p-1}(s)$ can be obtained from p distinct elements of class $\beta^{2p-2}(s)$.

— An element from class $\beta^{2p}(s)$ can be obtained from p distinct elements of class $\beta^{2p-1}(s)$.

•
•
•

— An element from $\beta^4(s)$ is obtained from 2 elements in $\beta^3(s)$.

— An element from $\beta^3(s)$ is obtained from 2 elements in $\beta^2(s)$.

— An element from $\beta^2(s)$ is obtained from 1 element in $\beta^1(s)$.

— An element from $\beta^1(s)$ is obtained from the standard element $\beta^0(s) = s$.

Therefore the number of distinct routes for obtaining from the standard element an element of order

$2k + 1$ is $1^2 \cdot 2^2 \ldots (k-1)^2 k^2 (k + 1) = (k\,!)^2 (k+1)$;

$2p$ is $1^2 \cdot 2^2 \ldots (p-1)^2 \cdot p^2 = (p\,!)^2$;

$2p - 1$ is $1^2 \cdot 2^2 \ldots (p-1)^2 \cdot p = [(p-1)\,!]^2 \cdot p$.

(ii) $i < k$. Analogously, the number of distinct pathways for obtaining from the standard element the element of highest order is $1^2 \cdot 2^2 \ldots \ldots (i-1)^2 \cdot 1^2 = (i\,!)^2$.

(iii) $i = k$. The number of distinct routes is, analogously, $(i\,!)^2 = (k\,!)^2$

IV B. Three-center elements

The general formula of an element is XXIX

$$(R_{a_1} R_{a_2} \ldots R_{a_i})\, Q - Q'\,(R_{a_{i+1}} R_{a_{i+2}} \ldots R_{a_{i+j}}) - Q''\,(R_{a_{i+j+1}} R_{a_{i+j+2}} \ldots R_{a_{i+j+k}})$$

XXIX

The valences of the centers Q, Q″ and Q′ are $i+1$, $k+1$ and $j+3$, respectively, the midlle segment being unsaturated. The element XXIX belongs to subset **QQ′Q″** (there are two other subsets, **QQ″Q′** and **Q′QQ″**) and is written as

$$s' = a_1, a_2, \ldots a_i \ast \mathbf{a}_{i+1}, \mathbf{a}_{i+2}, \ldots \mathbf{a}_{i+j} \ast a_{i+j+1}, a_{i+j+2}, \ldots a_{i+j+k}$$

When $i \geqslant 3$, $k \geqslant 3$ and $j \geqslant 1$ (cf. III B2) the elements from one subset can be obtained from one another by conserving β-transitions.

For conserving transitions, analogously to relationships (I) — (3″), one can write :

$$\beta^0 (s') = s' = a_1 \ldots a_i \ast \mathbf{a}_{i+1}, \ldots \mathbf{a}_{i+j} \ast a_{i+j+1}, \ldots a_{i+j+k} \qquad (4)$$

$$\begin{cases} \beta^1 (s') = \mathbf{a}_1, \ldots \mathbf{a}_{i-1} \ast a_i, a_{i+1}, \ldots a_{i+j} \ast a_{i+j+1}, \ldots a_{i+j+k}, & (5') \\ \beta^1 (s') = a_1, \ldots a_i \ast a_{i+1}, \ldots a_{i+j}, a_{i+j+1} \ast \mathbf{a}_{i+j+2}, \ldots \mathbf{a}_{i+j+k} & (5'') \end{cases}$$

$$\begin{cases} \beta^2 (s') = a_1, \ldots a_{i-1}, a_{i+1} \ast \mathbf{a}_i, \mathbf{a}_{i+2}, \ldots \mathbf{a}_{i+j} \ast a_{i+j+1}, \ldots a_{i+j+k} & (6') \\ \beta^2 (s') = a_1, \ldots a_i \ast \mathbf{a}_{i+2}, \ldots \mathbf{a}_{i+j}, \mathbf{a}_{i+j+1} \ast a_{i+1}, a_{i+j+2}, \ldots, a_{i+j+k} & (6'') \end{cases}$$

1. The total number of elements in subset **QQ′Q″** is

$C^{i}_{i+j+k} (C^{k}_{j+k} + C^{k-1}_{j+k}) + C^{i-1}_{i+j+k} C^{k}_{j+k+1}$, from which :

$C^{i}_{i+j+k} C^{k}_{j+k}$ elements have the middle segment unsaturated and a connectivity $i + k$,

$C^{i-1}_{i+j+k} C^{k}_{j+k+1}$ elements have the left (Q centre) unsaturated and a connectivity $j + 2$, and

$C^{i}_{i+j+k}\, C^{k-1}_{j+k}$ elements have the right (Q″ centre) unsaturated and a connectivity j + 2.

Similarly, the number of elements in subset Q′QQ″ is represented by the sum

$$C^{i-2}_{i+j+k}\, C^{k}_{j+k+2} + C^{i-1}_{i+j+k}\, C^{k}_{j+k+1} + C^{i-1}_{i+j+k}\, C^{k-1}_{j+k+1}$$

where the three combination products are the number of elements with the middle (Q), left (Q′) and right (Q″) segments unsaturated; their connectivities are j+k+2, i and i, respectively.

Analogously, subset QQ″Q′ has

$$C^{i}_{i+j+1}\, C^{k-2}_{j+k} + C^{i-1}_{i+j+k}\, C^{k-1}_{j+k+1} + C^{i}_{i+j+k}\, C^{k-1}_{j+k}$$

elements, from which the three terms represent elements with unsaturated middle (Q″), left (Q) and right (Q′) segments, and with connectivities i + j + 2, k, and k, respectively.

2. The number of conserving transitions is

$$(i+k)\, C^{i}_{i+j+k}\, C^{k}_{j+k} + (j+k+2)\, C^{i-2}_{i+j+k}\, C^{k}_{j+k+2} + (i+j+2)\, C^{i}_{i+j+k}\, C^{k-2}_{j+k}$$

The three terms represent the numbers of conserving β-transitions within subsets QQ′Q″, Q′QQ″ and QQ″Q′, respectively.

The number of non-conserving transitions is

$$C^{i-1}_{i+j+k}\, C^{k}_{j+k+1} + C^{i}_{i+j+k}\, C^{k-1}_{j+k} + C^{i-1}_{i+j+k}\, C^{k-1}_{j+k+1}$$

where the three terms represent, transitions between subsets QQ′Q″ and Q′QQ″, between QQ′Q″ and QQ″Q′, and between Q′QQ″ and QQ″Q′, respectively.

3. In the calculation of the smallest number of β-transitions necessary for converting the standard element into a given element of the same set, one has to distinguish between several cases according to the relative magnitudes of i, j and k. For illustrations the case i = k>j (including III B2) will be discussed. In this case every element has an antipode belonging to the same subset. In order to calculate the minimum number of (conserving), β-transitions necessary for converting an element into its antipode, we have

$$\beta^{2j}(s') = a_1 \ldots a_{i-j},\, a_{i+1} \ldots a_{i+j} \ast \mathbf{a}_{i-j+1} \ldots \mathbf{a}_{i} \ast a_{i+j+1}, \ldots a_{i+j+k} \quad (7)$$

In this element, for every four transitions : one substituent from the middle segment, which in the standard element had been in the left segment, goes into the right segment; one substituent from the right segment goes into the left segment; and one substituent from the left segment, which is in the same segment in the standard element, i.e. one of $a_1, \ldots a_{i-j}$, goes into the middle segment. Therefore :

$$\beta^{2j+4(i-j)}(s') =$$

$$= a_{i+j+1}, \ldots a_{i+k},\, a_{i+1} \ldots a_{i+j} \ast \mathbf{a}_1, \ldots \mathbf{a}_j \ast a_{j+1} \ldots a_i,\, a_{i+k+1} \ldots a_{i+j+k} \quad (8)$$

The element (8) is converted by 4 j transitions, analogously to the preceding one, into the antipode of the standard elements. These transitions carry the j substituents from the left-hand segment into the middle segment where they were in the standard element.

The antipode is therefore :

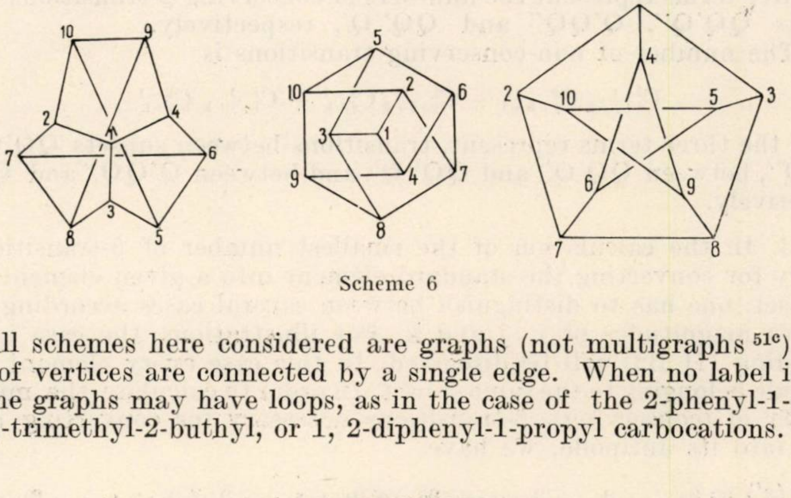
$$\beta^{4i+2j}(s') = a_{i+j+1}, \ldots, a_{i+j+k} \ast \mathbf{a}_{i+1}, \ldots \mathbf{a}_{i+j}, \ast a_1, \ldots a_i \tag{9}$$

Hence the order of the antipode relatively to the standard element is 4i + 2j. This is also the smallest number of (conserving) β-transitions necessary for converting an element into its antipode in such a set.

IV. C. **Verification**

The general relationships obtained under IV. A and IV. B lead to the same results as those exposed in discussing particular cases under III.

The graphs here defined have not been described until now, to our knowledge.[51a] Scheme 1 represents a regular graph of local degree 3 and order 20 ; scheme 2 represents the Petersen graph [51b, 52] (cf. scheme 6).



Scheme 6

All schemes here considered are graphs (not multigraphs [51c]) since a pair of vertices are connected by a single edge. When no label is present, the graphs may have loops, as in the case of the 2-phenyl-1-ethyl, 2, 3, 3,-trimethyl-2-buthyl, or 1, 2-diphenyl-1-propyl carbocations.

V. APPLICATIONS

As emphasized by Condon,[15a] paradoxically, the greatest weakness of carbonium ion theory is perhaps its adaptability which allows almost any conceivable rearrangement to be represented by a series of 1,2-shifts of alkyl groups or hydrogen in carbocations ; even in simple cases,

---

[51] a. D. König, "Theorie der endlichen und unendlichen Graphen", Akad. Verlag, Leipzig, 1936.

b. O. Ore, "The Theory of Graphs" Amer. Math. Soc. Colloquium Publ. No. 38, Providence, 1962.

c. C. Berge, "La théorie des graphes et ses applications", 2nd ed., Dunod, Paris, 1963.

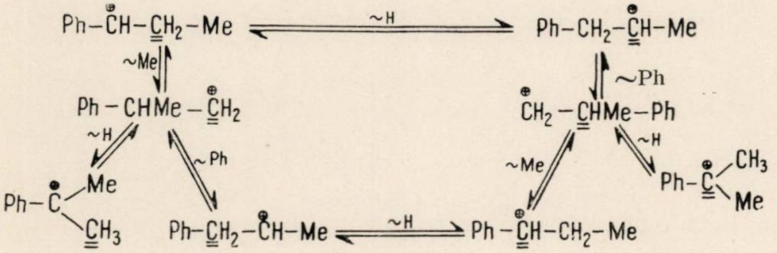
[52] J. Petersen, *Acta Math.*, **15**, 193 (1891) ;

R. Frucht, *Comment. Math. Helv.*, **9** 217 (1937).

the over-all result can often be given by several routes. Then the theory is dissatisfying, since there is no certainty which route represents the truth, and the only way to learn the actual route is by means of isotopic tracers.

This drawback made Deno write[7]: "The morass of 1,2-alkyl shifts defy further classification and would be a topic for a review in themselves".

The application to the isomerization of phenylalkanes[38–44] leads to the complete graph of possible shifts shown in scheme 7 where only carbonium ions are presented.



Scheme 7

As found by Roberts and Douglass,[42] complete equilibration of the ^{14}C label in α and β positions of both *n*-propylbenzene and isopropylbenzene is reached in the presence of water-promoted aluminium chloride, when starting from *n*-propylbenzene-β-^{14}C. The γ-position is not labelled, and thus the methyl group behaves as a substituent; the two carbon center scheme I (III Ala), not the three-center scheme, lies at the basis of scheme 7. For other representations of this process, avoiding primary carbonium ions by the assumption that dimeric carbonium ions $C_{18}H_{21}$, or diphenylpropyl cations, are involved, see references 40 and 43, respectively.

Revue Roumaine de Chimie, 11, 1229–1236 (1966)

POLYMERS WITH REACTIVE GROUPS. II VISCOSIMETRIC TITRATION OF THE COPOLYMERS ACRYLIC ACID-N-VINYL-2-PYRROLIDONE

I. SCONDAC, A. ROMAN and M. DIMA

Institute of Macromolecular Chemistry "P. Poni", Jassy

Received February 7, 1966

The viscosimetric titration of the copolymers acrylic acid-N-vinyl-2-pyrrolidone (AA–VP) is studied by determining the curves $\eta_{sp}/c = f(c)$ at different ionic strengths. The surfaces of these curves F, have been found to be approximately proportional to the number Z of ionized groups on a macromolecule ; ($z = Z\alpha = \bar{n}.j^{\star}.\alpha$).

In a previous paper [1] we undertook a study on the potentiometric titration of the copolymers of acrylic acid-N-vinyl-2-pyrrolidone (AA-VP), determining certain characteristic constants pK_a, n, $pK^{\star}$, as well as the dependency of these on the structure of the copolymers AA–VP.

The present paper deals with the viscosimetric titration, that is to say with the variation of the viscosity η_{sp}/c depending on the degree of ionization (neutralization) α, since these data are unknown in the literature.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The data concerning the variation of the reduced viscosity η_{sp}/c as function of the α of different copolymers AA–VP, in the presence or the absence of neutral salts are plotted in figures 1 to 4. The curves have the same general aspect ; it is nevertheless evident that η_{sp}/c is the greater, the higher the number of acrylic acid X (% mol AA) and the smaller the concentration in neutral salts. Thus the increase in η_{sp}/c is very marked till $\alpha \cong 0.3$, it becomes gradually less accentuated, until it reaches the maximum value of the η_{sp}/c, after which a more or less evident decrease in the reduced viscosity takes place.

In the presence of the neutral salts (KCl) at relatively low C_{KCl} concentrations, the curves $\eta_{sp}/c = f(\alpha)$ are analogous to those in which

---

[1] M. Dima, I. Scondac and A. Roman, *Rev. Roumaine Chim.* (under press).

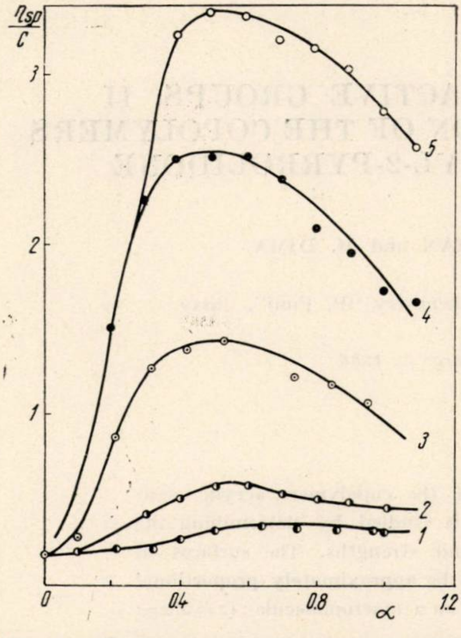


Fig. 1. — Reduced η_{sp}/c viscosity, as function of the degree of neutralization α, at $c = 0.01$ g/100 ml and $C_{KCl} = 0.00$ M for the copolymers AA-VP : (1) AA-VP-23 ; (2) AA-VP-31 ; (3) AA-VP-41 ; (4) AA-VP-54 ; (5) AA-VP-67.

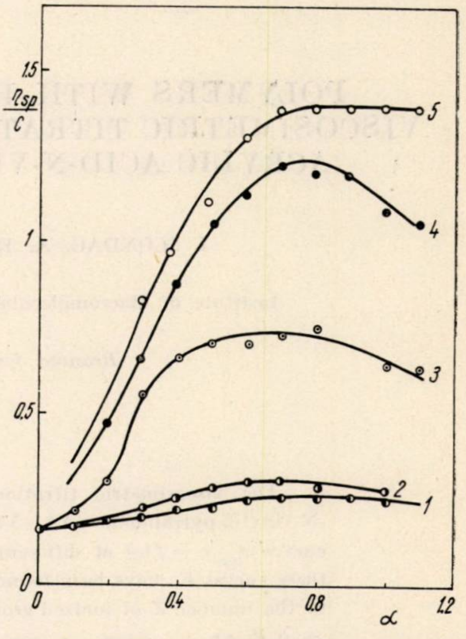


Fig. 2.—Reduced η_{sp}/c viscosity, as function of the degree of neutralization α, at $c = 0.01$ g/100 ml and $C_{KCl} = 0.01$ M, for copolymers AA-VP ; (1) AA-VP-23 ; (2) AA-VP-31 ; (3) AA-VP-41 ; (4) AA-VP-54 ; (5) AA-VP-67.

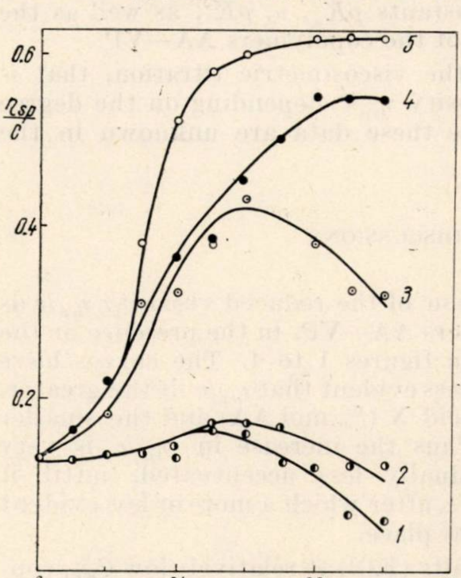


Fig. 3. — Reduced η_{sp}/c viscosity, as function of the degree of neutralization α, at $c = 0.01$ g/100 ml and $C_{KCl} = 0.10$ M, for the copolymers AA-VP ; (1) AA-VP-23 ; (2) AA-VP-31 ; (3) AA-VP-41 ; (4) AA-VP-54 ; (5) AA-VP-67.

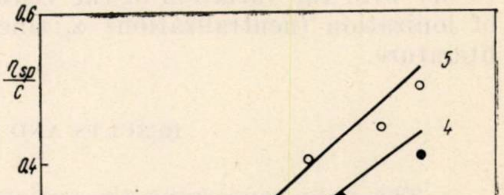


Fig. 4. — Reduced η_{sp}/c viscosity, as function of the degree of neutralization α, at $c = 0.01$. g/100 ml and $C_{KCl}=0.50$ M, for the copolymer AA-VP ; (1) AA-VP-23 ; (2) AA-VP-31 ; (3) AA-VP-41 ;(4) AA-VP-54 ; (5) AA-VP-67.

$C_{KCl} = 0.00$ M (figs. 2.3 to be compared with fig. 1), except for $C_{KCl} = 0.50$ M where the increase η_{sp}/c occurs rather linearly with α (fig. 4).

As regards the maximum value of η_{sp}/c, this shifts towards a higher α the higher the C_{KCl} (figs. 1—4). In a first approximation η_{sp}/c_{max} fs set for $C_{KCl} = 0.00$ M at $\alpha \cong 0.5$; for $C_{KCl} = 0.01$ M at $\alpha \cong 0.7$; ior $C_{KCl} = 0.10$ M at $\alpha = 0.8$ to 0.9 and for $C_{KCl} = 0.50$ at $\alpha = 1$. We point out that Gregor's [2] data for $C_{KCl} = 0.00$ M, referring to η_{sp}/c_{max} are located at the same degree of ionization ($\alpha = 0.5$) as for the copolymers AA—VP.

In the absence of neutral salts, the viscosimetric titration shows for η_{sp}/c higher values at $\alpha = 0.5$, lower at $\alpha = 1$ and much lower at $\alpha \cong 0.1$ (fig. 5).

In order to emphasize the high saline effect on the reduced viscosity in figure 6, η_{sp}/c at $\alpha = 0.5$ has been plotted as function of C_{KCl} and of the chemical composition of the copolymers AA—VP (the number of structural ionogen carboxyl groups, X, % mole). A rapid decrease in η_{sp}/c can be observed, diminishing with the increase in C_{KCl} and the diminution in X. The curves assume an *S* shape, more marked for small C_{KCl} (fig. 6). The saline effect is quantitatively plotted in figure 7, establishing in a first approximation, a linear dependency of η_{sp}/c function of $-\log C_{KCl}$,[+]

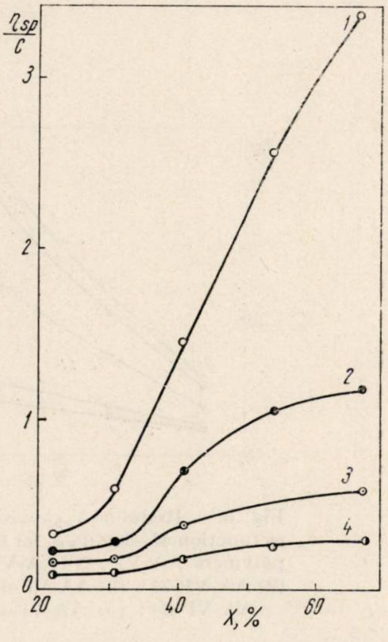


Fig. 5. — Reduced η_{sp}/c viscosity as function of acrylic acid ionogen structural units number (X, % mol) at $c = 0.01$ g/100 ml $\alpha = 0.5$ for different concentrations of KCl: (1) $C_{KCl} = 0.00$ M; (2) $C_{KCl} = 0.01$ M; (3) $C_{KCl} = 0.10$ M; (4) $C_{KCl} = 0.50$ M.

$$\text{AA—VP—23} \quad \eta_{sp}/c = -\log C_{KCl} \cdot 0.0076 + 0.057 \tag{1}$$

$$\text{AA—VP—31} \quad \eta_{sp}/c = -\log C_{KCl} \cdot 0.109 + 0.060 \tag{2}$$

$$\text{AA—VP—41} \quad \eta_{sp}/c = -\log C_{KCl} \cdot 0.304 + 0.080 \tag{3}$$

$$\text{AA—VP—54} \quad \eta_{sp}/c = -\log C_{KCl} \cdot 0.452 + 0.095 \tag{4}$$

$$\text{AA—VP—67} \quad \eta_{sp}/c = -\log C_{KCl} \cdot 0.519 + 0.110 \tag{5}$$

The experimental data shown above can be well enough explained by the theory of the polyelectrolytes, in view of the fact that the copolymers AA—VP, by their own structure, are macromolecular soluble polyelectrolytes. First of all the macromolecular chains of the ionogenic polymers in an unionized state ($\alpha = 0$) (neutral macromolecule) have a coil form, wherefrom ensue very low values for η_{sp}/c. As the ionization (neu-

---

[+] An analogy with pK function of $-\log a_{KCl}$ from the potentiometric titration of same copolymers.[1]

[2] H. P. GREGOR, D. H. GOLD and M. FREDERICK, *J. Polymer Sci.*, **23**, 467 (1957).

tralizing) of the ionogen carboxyl groups ($0 < \alpha \leqslant 1$) takes place, a corresponding number of negative electric charges appear making the whole neutral macromolecule change into a macroanion. Correspondingly electrostatic repulsion forces of the ionized groups appear, which lead to a stretching effect of the macromolecular chains from the coil to the rod form, passing all the intermediate structures. These strong conformation changes affect the reduced specific viscosity during viscosimetric titration (figs. 1—4).

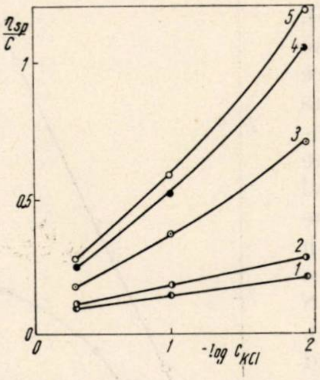


Fig. 6. — Reduced η_{sp}/c viscosity as function of $-\log C_{\mathrm{KCl}}$ for the copolymers AA-VP ; (1) AA-VP-23 ; (2) AA-VP-31 ; (3) AA-VP-41 ; (4) AA-VP-54 ; (5) AA-VP-67.

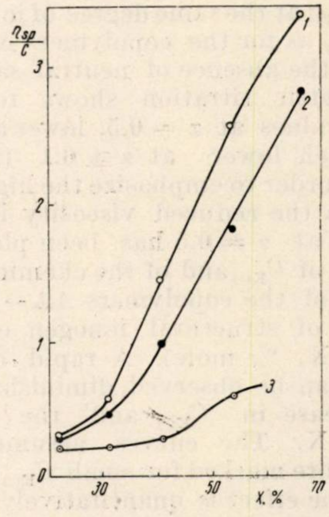


Fig. 7.— Reduced η_{sp}/c viscosity as function of acrylic acid ionogen structural units number (x, % mol) at $c = 0.01$ g/100 ml and $C_{\mathrm{KCl}} = 0.00$ M for different degrees of neutralization α : (1) $\alpha = 0.5$; (2) $\alpha = 1.0$; $\alpha = 0.1$.

The increase in η_{sp}/c with α takes place up to a certain value of α, after which a decrease generally follows because of some partial screenings of the ionogen groups brought about by a certain more or less intensive attractions, between the macroions. Consequently, the electrostatic repulsion forces decrease, bringing about a slight "curving" of the macroions chains, respectively a decrease in the low viscosity (figs. 1—4).

Evidently these marked macromolecular conformation changes, respectively, η_{sp}/c, are the more intensive the greater the medium degree of polymerization n, the number of ionogen ionized groups of a macromolecule z, the degree of ionization α[+] the number of ionogen unit per mer j[++], the polymer's concentration C, etc.

[+] $\alpha = z/Z$, in which Z is the number of ionogen groups of a macromolecule

[++] $j^{+} = X/100$

On the contrary, the saline effect brings about a notable decrease in the reduced viscosity *) (figs. 1—3, 5, 6) which can be explained by the partial screening of the ionized groups of the macromolecular chain by the clouds of ions of the neutral salts, leading to a corresponding decrease in the negative electrostatic repulsion forces. A still important role is assigned not only to the counter ion but also to the secondary ion, as demonstrated by Kagawa and Fucs [3] as well as by Contois and Trementozzi. [4]

Since we intend to present certain data with a marked quantitative character in accordance with theoretic previsions on the η_{sp}/c variation during the viscosimetric titration process, we have used a planimeter

Table 1

Planimetrically determined surfaces F (cm²) described by the function $\eta_{sp}/c = f(\alpha)$ from $\alpha = 0$ to $\alpha = 1$ for the different copolymers AA-VP and at different ionic strengths

Type of copolymer	Number of stuctural carboxyl units X (⁰/₀ mole)	Concentration degree of neutral salt C_{KCl} M	Surface F cm²
AA-VP-23	23	0.00	14.0
AA-VP-31	31	0.00	21.9
AA-VP-41	41	0.00	54.1
AA-VP-54	54	0.00	95.7
AA-VP-67	67	0.00	126.6
AA-VP-23	23	0.01	11.1
AA-VP-31	31	0.01	12.6
AA-VP-41	41	0.01	28.9
AA-VP-54	54	0.01	44.3
AA-VP-67	67	0.01	51.3
AA-VP-23	23	0.10	6.3
AA-VP-31	31	0.10	7.1
AA-VP-41	41	0.10	15.6
AA-VP-54	54	0.10	19.1
AA-VP-67	67	0.10	32.2
AA-VP-23	23	0.50	1.2
AA-VP-31	31	0.50	2.0
AA-VP-41	41	0.50	3.6
AA-VP-54	54	0.50	3.8
AA-VP-67	67	0.50	6.0

for all surfaces F described by the curves η_{sp}/as function of α (figures 1—4), from $\alpha = 0$ to $\alpha = 1$. These data are shown in table 1 and figure 8. The surfaces F reflect in a quantitative, but indirect and very likely proportional way, all intermediate, conformational coil-rod changes which have taken place in the viscosimetric titration process, as

---

* = analogy with the decrease in the pK_a and especially in n of the potentiometric titration of the same polymers [1].

[3] I. Kagawa and R. M. Fucs, *J. Polymer Sci.*, **18**, 535 (1955).

[4] L. L. Contois and Q. A. Trementozzi, *J. Polymer Sci.*, **18**, 479 (1955).

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \mathrm{d}\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)\Big/ \mathrm{d}\alpha \cdot \mathrm{d}\alpha \cong F \tag{6}$$

A certain proportionality between these surface F* and the number of carboxyl ionogen structural groups (X) (respectively the term j, since j = 100/X) is to be noted. It is worth noticing that these curves generally assume an S shape in the presence as well as in the absence of neutral salts at low salt concentrations. ** (At high $C_{KCl} \geqslant 0.50$ M concentrations a linearization of F as function of X (fig. 8) is obtained).

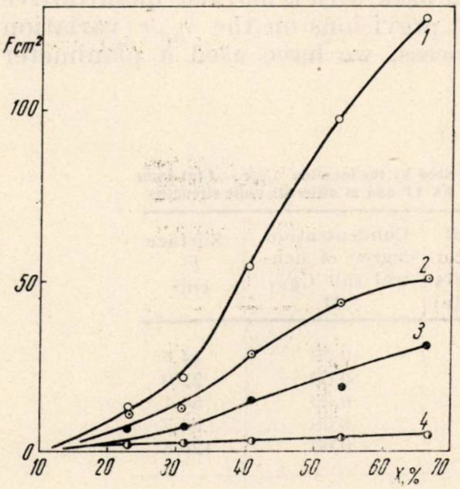


Fig. 8. — Surface *F* as function of acrylic acid ionogen structural units (X, % mol) at different concentrations of KCl: (1) $C_{KCl} = 0.00$ M; (2) $C_{KCl} = 0.01$ M; (3) $C_{KCl} = 0.10$ M; (4) $C_{KCl} = 0.50$ M.

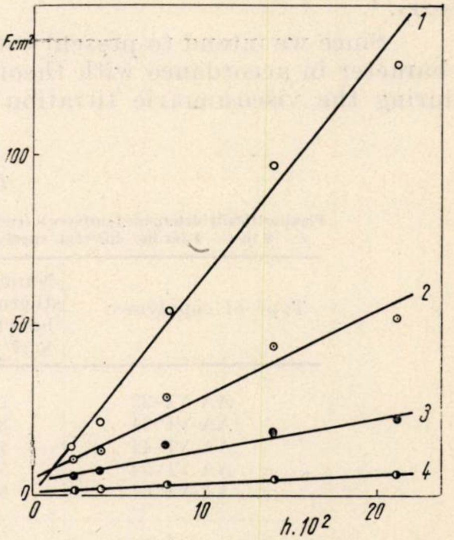


Fig. 9. — Surface *F* as function of the intrinsic viscosity $|\eta|$ at different concentrations of KCl: (1) $C_{KCl} = 0.00$ M; (2) $C_{KCl} = 0.01$ M; (3) $C_{KCl} = 0.10$ M; (4) $C_{KCl} = 0.50$ M.

The S shaped curves in figure 8, analogous with the intrinsic viscosity $|\eta|$ as function of X, determined by us in another paper,[5] have suggested the idea that a direct proportionality must exist between these surfaces F and the intrinsic viscosity $|\eta|$. Indeed this point of view is demonstrated by the diagrams in figure 9. Based on these linear dependencies, some empiric equations, binding qualitatively *F* to η at different C_{KCl} have been established:

$$C_{KCl} = 0.00\ \mathrm{M} \qquad F = 566.\ |\eta| - 50.0 \tag{7}$$
$$C_{KCl} = 0.01\ \mathrm{M} \qquad F = 215.\ |\eta| - 13.0 \tag{8}$$
$$C_{KCl} = 0.10\ \mathrm{M} \qquad F = 82.\ |\eta| - 3.2 \tag{9}$$
$$C_{KCl} = 0.50\ \mathrm{M} \qquad F = 23.3\ |\eta| - 1.4. \tag{10}$$

---

* The measured surfaces (*F*, cm²) have been reduced to a scale in which a unit η_{sp}/c = = 50 mm, and a unit α = 100 mm.

** The curves of figures 5 and 7 have the same *S*-shape.

[5] I. Scondac, A. Roman and M. Dima, *Rev. Roumaine Chim.*, (under press).

or generally :[+]

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \mathrm{d}\,\frac{\frac{\eta_{sp}}{c}}{\mathrm{d}\alpha}\Bigg/ d\alpha\cdot\mathrm{d}\alpha \cong F = f(\eta) = f_1(\overline{n}) \tag{11}$$

Nevertheless, in this form the equation (11) is not clear in regard to z, namely towards the number of dissociated carboxyl ionogen groups. Bearing in mind that $z = Z.\ \alpha = \overline{n}\cdot j^{\star}\cdot\alpha$ and the fact that the surfaces F have been measured from $\alpha = 0$ to $\alpha = 1$, one can write that $z = Z = \overline{n}\cdot j^{\star}$ or $\alpha = 1$. As we have operated with $|\eta|$ and not with $\overline{n}$, h has been arbitraryly denoted, where $h = \overline{n}\cdot j^{\star}$. Between z and h a dependency of the form $z = a\cdot h$ would exist, in which a would bind $|\eta|$ to $\overline{n}$. The value of the constant h has been given in table (2).

Table 2

Intrinsic viscosity (η) and h constant of copolymers AA-VP

Type of copolymer	Intrinsic viscosity[5] (η)	Constant j^{+}	Constant $h^{++}.10^2$
AA-VP-23	0.11	0.23	0.53
AA-VP-31	0.13	0.31	4.03
AA-VP-41	0.19	0.41	7.79
AA-VP-54	0.26	0.54	14.04
AA-VP-67	0.315	0.67	21.17

$+\ j = X/100$
$++\ h = |\eta|\cdot j^{\star}$

We underline the fact that in these new coordinates (F and h) an approximately linear dependency of the form shown by the diagrams in figure 10 exists.

$C_{KCl} = 0.00$ M $\quad F = 645\cdot h \quad (12)$

$C_{KCl} = 0.01$ M $\quad F = 245\cdot h + 5.3 \quad (13)$

$C_{KCl} = 0.10$ M $\quad F = 96\cdot h + 4.4 \quad (14)$

$C_{KCl} = 0.50$ M $\quad F = 25\cdot h + 0.6 \quad (15)$

or generally :

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \mathrm{d}\,\frac{\frac{\eta_{sp}}{c}}{d\alpha}\Bigg/ \mathrm{d}\alpha = F = f(h) = f_1(z) \tag{16}$$

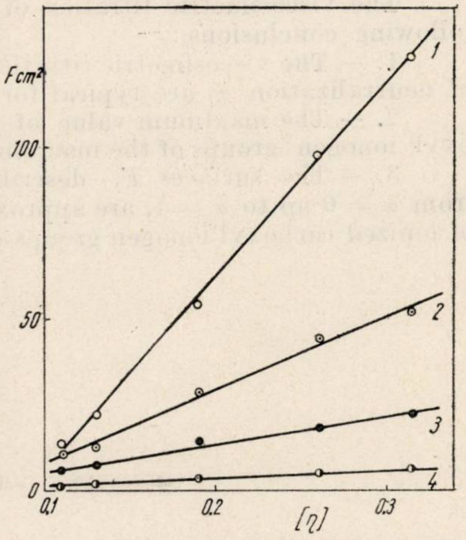


Fig. 10. — Surface F as function of the constant $h.10^2$ at different concentration of KCl: (1) $C_{KCl} = 0.00$ M ; (2) $C_{KCl} = 0.01$ M ; (3) $C_{KCl} = 0.10$ M ; (4) $C_{KCl} = 0.50$ M.

[+] The constants α and K for the calculation of M, respectively $\overline{n}$, being not available there has been made use of $F = f|\eta|$. Taking into account the proportionality $\overline{n} = f|\eta|$ one can nevertheless in a first approximation represent the phenomenon with the form of equations (7—10).

From the slopes of the lines in figure 10, respectively from equations (12—15), the saline effect on η_{sp}/c in the $\alpha = 0$ to $\alpha = 1$ field could be estimated. By relating the slopes of these lines to the slope of the line $C_{KCl} = 0.50$ M a series of ratios, respectively equal to $645/25 = 25.8$; $245/25 = 9.8$; $96/25 = 3.84$; $25/25 = 1$ are obtained.

The fact that the linearization has been only in a first approximation suggests that the variation of the conformational coil-rod changes during viscosimetric titration watched by the reduced viscosity, is complex enough and cannot be presented by the simple form of equation (16). We have nevertheless tried, at least partially, to give the total value of the curves $\eta_{sp}/c = f(a)$ as a function of the number z of dissociated ionogen groups of a molecular chain.

EXPERIMENTAL

The viscosimetric titrations of the solutions of copolymers AA-VP with a $c = 0.1$ g/100 ml concentration have been performed in the presence as well as in the absence of the neutral salts at 25°, by means of an Ubbelohde viscosimeter with a water draining of 180 sec. KOH $\cong$ 0.2 N has been used

CONCLUSIONS

The viscosimetric titration of copolymers AA—VP has led to the following conclusions :

1. — The viscosimetric titration curves (η_{sp}/c function of the degree of neutralization α) are typical for ionogenic polymers.

2. — The maximum value of η_{sp}/c depends on the number of carboxyl ionogen groups of the macromolecular chain and the ionic strength.

3. — The surfaces F, described by the function $\eta_{sp}/c = f\ (\alpha)$ from $\alpha = 0$ up to $\alpha = 1$, are approximately linear as against the number of ionized carboxyl ionogen groups of the macromolecular chain.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1237–1240 (1966)

ETHOXYCARBONYL-2,6-DIMETHOXYBENZOIC ANHYDRIDE

VIORICA VOINESCU, ANTON BALOG and EUGEN RAMONŢIAN

Chemical and Pharmaceutical Research Institute,

Cluj

Received January 7, 1966

The title compound was prepared and its chemical properties studied.

It has been demonstrated that mixed alkoxycarbonyl anhydrides can react with primary and secondary amines in the following ways [1]:

$$\begin{array}{l} R-CO-O-CO-OR'+ \\ \quad +H_2N-R'' \end{array} \longrightarrow \left| \begin{array}{ll} \rightarrow R-CO-NH-R'' + CO_2 + R'OH & (1) \\ \rightarrow R-COOH + R'O-CO-NH-R'' & (2) \\ \rightarrow (RCO)_2O + (R'O)_2CO & (3) \end{array} \right.$$

Besides these main reactions, ester formation according to the equation

$$R-CO-O-CO-OR' \rightarrow R-CO-OR' + CO_2 \qquad (4)$$

was also mentioned. [2,3]

By further investigating penicillin derivatives, we tried to prepare the 2,6-dimethoxyphenyl-penicillin [4] by taking advantage of the presumed acylating property of one of the above quoted types of anhydrides, namely ethoxycarbonyl-2,6-dimethoxybenzoic anhydride (I). Contrary to our expectations, 6-aminopenicillanic acid treated with anhydride I, prepared *in situ* from 2,6-dimethoxybenzoic acid (II) and ethyl chlorocarbonate, led to a mixture from which the acid II was recovered nearly quantitatively. This fact could be explained either through the failure of anhydride formation of I, or if it is formed, through a subsequent transformation according to the reaction scheme 2. The observed phenomenon roused the question of the formation, as well as of the chemical behaviour, of the hitherto undescribed anhydride I, as given in a similar case [5] belonging to a group of relatively little investigated mixed anhydrides. For this reason, we thought that it would be of interest to undertake a study in this direction.

---

[1] N. A. LEISTER and D. S. TARBELL, *J. Org. Chem.*, **23**, 1151 (1958).

[2] N. F. ALBERTSON, *Organic Reactions*, **12**, 180 (1962).

[3] E. DANE and TH. DOCKNER, *Chem. Ber.*, **98**, 79 (1965).

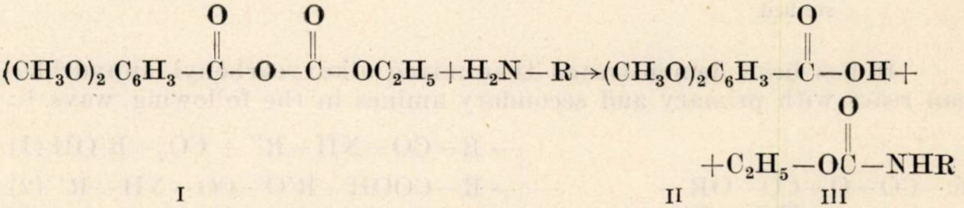
[4] F. P. DOYLE, K. HARDY, I. H. C. NEYLER, M. I. SOULAL, E. R. STOVE and H. R. I. WADDIGTON, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1453.

[5] E. C. BRAINE, F. P. DOYLE, K. HARDY, A. A. W. LONG, M. D. MEHTA, D. MILLER, I. H. C. NEYLER, M. I. SOULAL, E. R. STOVE and G. R. THOMAS, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1445.

We prepared the ethoxycarbonyl-2,6-dimethoxybenzoic anhydride (I), with a yield of about 69%, according to the general method of preparation of alkoxycarbonyl anhydrides, [6] and we purified it by crystallization from a mixture of benzene and petrol ether. Investigated spectrometrically, anhydride I showed the characteristic carbonyl stretching bands at 1814 and 1745 cm^{-1}.*

The hydrolytic and methanolytic cleavage of I yielded, as it was expected, the 2,6-dimethoxybenzoic acid and its methylester, respectively. On the other hand, the anhydride I could not be transformed into diethylcarbonate, according to reaction scheme 3, under the conditions reported for other mixed alkoxycarbonyl anhydrides.

Investigations concerning the action of certain amines on anhydride I led us to the conclusion that these reactions take always place following the reaction scheme 2, i.e. with formation of 2,6-dimethoxybenzoic acid (II) and urethanes (III).



$$\underset{I}{(CH_3O)_2C_6H_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5}+H_2N-R\rightarrow \underset{II}{(CH_3O)_2C_6H_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH}+\underset{III}{C_2H_5-O\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHR}$$

III R : $a = C_6H_5$; $b = CH_2-COOCH_3$; $c = CH_2-CN$; d = penicillanic acid residue; $e = OH$.

Thus starting with aniline, methyl glycinate and aminoacetonitril, respectively, we obtained the urethanes IIIa,[7] IIIb[8] and IIIc. Aminopenicillanic acid yielded ethoxypenicillin (IIId), identical with that prepared by Hoover [10] from the same starting substance under the action of ethyl chlorocarbonate. On treating with hydroxylamine, anhydride I gave rise to the N-hydroxyurethane IIIe.[11] In all these cases, 2,6-dimethoxybenzoic acid (II) was isolated with nearly quantitative yield.

As it is by now well known, the direction of the reaction between mixed anhydrides and nucleophils is determined by the electron density at the two carbonyl carbon atoms [12]; the reagent will attack the less negative centre. With the alkoxycarbonyl anhydride, the +E effect of the OR′ group produces an increased electron density at C_2, which results in the formation of amides.

---

[6] D. S. Tarbell and N. A. Leister, *J. Org. Chem.*, **23**, 1149 (1958).

* Ethoxycarbonyl-2-butoxybenzoic anhydride [6] has two $\nu_{C=O}$ bands at 1815 and 1754 cm^{-1} and 2,6-dimethoxybenzoic anhydride at 1812 and 1753 cm^{-1}.[9]

[7] R. Binaghi, *Gazz. chim. Ital.*, **62**, 469 (1932).

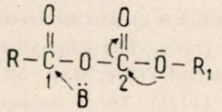
[8] A. Geake and M. Nierenstein, *Z. physiol. Chem.*, **92**, 152 (1914).

[9] E. Ramonțian, A. Balog, V. Voinescu and A. Deésy, *Studii și Cercetări de Chim. Fil. Cluj*, **14**, 327 (1963).

[10] I. R. Hoover, A. W. Chow, R. I. Stedman, N. M. Hall, H. S. Greenberg, M. U. Dolan and R. I. Ferlanto, *J. Medicin Pharmaceut. Chem.*, **7**, 245 (1965).

[11] Th. Wieland and H. Stimming, *Liebigs Ann. Chem.*, **579**, 97 (1953).

[12] M. Vilkas, *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 2019.



The reversed direction of cleavage, associated with the formation of urethanes, and occurring in the case of certain mixed anhydrides, such as those derived from diphenylacetic and triphenylacetic acids, [5] can be attributed to a steric effect. This explanation is, in the case of anhydride I, inconsistent with the dissociation constant (pK = 3.44) of the parent 2,6-dimethoxybenzoic acid, the relatively high rate of hydrolysis of ethyl 2,6-dimethoxybenzoate, and the mobility of the chlorine in II chloride. The fact that anhydride I reacts with amines affording urethanes — contrary to Wieland's rule and in agreement with Todd's rule — can be attributed rather to a secondary steric effect.

From the above described reactions it results the facility with which the 2,6-dimethoxybenzoic acid (II) is cleaved off from its I-like combinations. Therefore, preliminary attempts were made to utilize the 2,6-dimethoxybenzoyl radical as activating group in certain peptides syntheses. Thus, starting with phthaloylglycine and 2,6-dimethoxybenzoic acid chloride, and without isolating the intermediary formed mixed anhydride, we obtained, according to Walley and Watson,[13] the ethyl phthalylglycylglycinate with a yield of about 67%. Investigations in this direction are in progress.

EXPERIMENTAL*

Ethoxycarbonyl-2,6-dimethoxybenzoic anhydride (*I*). To a suspension of 18.2 g of 2,6-dimethoxybenzoic acid (II) in 300 ml of dry ether, triethylamine (14 ml) was added and stirred for 10 minutes, at room temperature. Ethyl chlorocarbonate (10.8 ml) was introduced dropwise, under vigorous stirring, at 0°. The stirring was continued for 30 minutes, at 0°, and then without cooling until the room temperature was reached. After being washed with water and dried, the ethereal solution was distilled to dryness. The obtained crude anhydride I (17.8 g) was sufficiently pure to be used further on without purification. Yield : 69%. After recrystallization from benzene-petrol ether m.p. 82°.

$C_{12}H_{14}O_6$(254.2) *Calcd.* : C, 56.68 ; H, 5.55

Found : C, 56.61 ; H, 5.81.

Hydrolysis of anhydride I. Anhydride I (1 g) was refluxed with 15 ml of NaOH 1 N. for 2 hours. The iodoform reaction, carried out on 5 ml of previously distilled reaction mixture, was positive. The 2,6-dimethoxybenzoic acid (II) (0.7 g) was precipitated from the reaction, mixture by acidulation.

Methanolysis of anhydride I. Anhydride I (1 g) was refluxed with 10 ml of methanol, for 1 hour. The solvent was removed completely by distillation, and the residue recrystallized from ether-petrol ether. The obtained methyl-2,6-dimethoxybenzoate melted at 84—85°.[14]

---

[13] S. G. Waley and I. Watson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 475.

* The authors are indebted to Mrs. Erika Hamburg for running the infrared spectra.

Phenylurethane (*IIIa*). To a solution of 2.5 g of anhydride I in 5 ml of benzene, 1 ml aniline was added. After 24 hours standing, 40 ml of petrol ether was added, and the precipitated 2,6-dimethoxybenzoic acid (1.9 g) was filtered. The solvent was removed from the filtrate, and the residue distilled *in vacuo.* The phenylurethane was collected at 149—151°/13 mm, and then recrystallized from petrol ether. M. p. 52—53°.

Methyl N-carboethoxy-glycinate (*IIIb*). To a suspension of 1.27 g of anhydride I and 0.63 g of methyl glycinate hydrochloride in 10 ml of dry acetone, 0.7 ml of triethylamine were added, and shaken for 4 hours, at 30—33°. It was then allowed to stand overnight at room temperature, and the solvent removed *in vacuo.* The residue was treated with $NaHCO_3$ solution, and extrated with ether. From the aqueous layer, the 2,6-dimethoxybenzoic acid was precipitated by acidulation. The ethereal solution was distilled; it remained an oily residue, $n_D^{28} = 1.4370$, identical with the compound IIIb prepared from methyl glycinate and ethyl chlorocarbonate, in dry acetone.

N-Cyanomethyl-urethane (*IIIc*). A suspension of 2.5 g of anhydride I and 0.95 g of aminoacetonitril chlorohydrate in 20 ml of dry acetone, containing 1.4 ml of triethylamine, was shaken for 3 hours. It was allowed to stand overnight, and the triethylamine chlorohydrate was removed by filtration. The filtrate was evaporated *in vacuo,* and worked up as previously. The compound IIIc was collected at 140°/3 mm ; $n_D^{22} = 1.4415$.

Cleavage of anhydride I under the action of hydroxylamine. To 1.2 g of anhydride I in 10 ml of dymethylformamide, 0.55 ml of triethylamine and 0.35 g of hydroxylamine chlorohydrate were added and heated at 60—70°, for 2 hours. The solvent was then removed *in vacuo,* the residue treated with 2 ml of water, and the formed 2,6-dimethoxybenzoic acid was filtered, and recrystallized from benzene ; m.p. 184—186°. The aqueous filtrate, treated with $FeCl_3$, exhibited a red coloration.

Ethoxy-penicillin (*IIId*). The 6-aminopenicillanic acid (0.54 g) was dissolved in a mixture of 15 ml of acetone and 19.3 ml of $NaHCO_3$ solution 3.5% . A solution of 0.63 g of anhydride I in 7 ml of acetone was then added, under stirring, at about 20°. The stirring was continued for 6 hours, and the reaction mixture was then allowed to stand at room temperature for 30 hours. It was worked up, and the compound IIId isolated, according to Hoover's indications.

Ethyl phthalylglycyl-glycinate. To a suspension of 3 g of phthalylglycine in 20 ml of tetrahydrofuran, 3.6 ml of triethylamine were added, under stirring, at 0°. After 10 minutes, 3 g of 2,6-dimethoxybenzoyl chloride in 15 ml of tetrahydrofuran were added, and stirred for 30 minutes. The solution was introduced dropwise, under stirring, into a suspension of 2 g of ethylglycinate in 30 ml of ethyl acetate and 40 ml of $NaHCO_3$ 1 N. After 45 minutes stirring, the solvents were removed *in vacuo,* and the residue recrystallized from ethanol. Yield : 2.7 g (67.5 %). M. p. 193°, not depressed when mixed with an authentic sample of ethyl phthalyglycyl-glycinate.

[14] F. MAUTHNER, *J. prakt. Chem.,* **121,** 259 (1929).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1241–1245 (1966)

KINETISCHE UNTERSUCHUNG DER THERMISCHEN ZERSETZUNGSREAKTIONEN DER 1-METHYL-4-NAPHTHYLDIAZONIUM-UND 1-NAPHTHYLDIAZONIUMSALZE

J. REICHEL und B. DEMIAN

aus dem Laboratorium für Organische Farbstoffe und Zwischenprodukte der Akademie der Sozialistischen Republik Rumänien, Wissenschaftliche Forschungsstelle, Timişoara

Eingegangen am 11. Juni 1966

Es wurden die thermischen Zersetzungsreaktionen der 1-Methyl-4-naphthyldiazonium- und 1-Naphthyldiazoniumsalze, im Vergleich mit denen der 4-Tolyldiazonium- und Phenyldiazoniumsalze, in schwach salzsauren wäßrigen Lösungen kinetisch untersucht. Die Ergebnisse werden in Hinblick auf die Möglichkeit der Beeinflussung der untersuchten Reaktionen durch die σ-π Konjugation diskutiert.

EINLEITUNG

Die Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung der Diazoniumsalze in sauren wäßrigen Lösungen hängt von der Konzentration des Diazoniumsalzes ab und stellt eine Reaktion erster Ordnung dar. Die Reaktionsstufen sind die folgenden[1]:

$$\mathrm{Ar{-}\overset{\oplus}{N}\equiv N \rightarrow Ar^{\oplus} + N\equiv N} \tag{1}$$

$$\mathrm{Ar^{\oplus} + H_2O \rightarrow Ar{-}\overset{\oplus}{O}H_2 \rightleftharpoons Ar{-}OH + H^{\oplus}} \tag{2a}$$

$$\mathrm{Ar^{\oplus} + OH^{\ominus} \rightarrow Ar - OH} \tag{2b}$$

von welchen die Reaktion (1) geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Einführung von Substituenten mit $+$ I-Effekt in den aromatischen Kern der Diazoniumsalze läßt eine Beschleunigung der erwähnten Zersetzungsreaktion erwarten. Tatsächlich sind die Geschwindigkeiten der Zersetzungsreaktionen der *o*- und *m*-Tolyldiazoniumsalze größer, als die des Phenyldiazoniumsalzes. Eine bemerkenswerte Ausnahme bildet jedoch die Zersetzungsreaktion des *p*-Tolyldiazoniumsalzes, für welche eine kleinere Geschwindigkeit gefunden wurde.[2,3]

---

[1] H. Zollinger, „Chemie der Azofarbstoffe", Birkhäuser Verlag, Basel-Stuttgart, 1958, S. 85.

[2] De Los F. De Tar und A. R. Ballentine, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3916 (1956).

[3] P. Sattin und E. Scoffone, *Gazz. chim. Ital.*, **86**, 1284 (1956).

Diese Reaktionsverzögerung kann durch den Einfluß der Hyperkonjugation erklärt werden. Im Diazoniumsalz selbst dürfte die Hyperkonjugation eine viel größere Rolle spielen, als in dem vorübergehend erscheinenden *p*-Tolylkation. [4]

Das Auftreten einer Hyperkonjugation wurde vielfach in berechtigter Weise bezweifelt. Sie bleibt trotzdem die einzige Erklärung für den großen Einfluß einer *para*-ständigen Methylgruppe im Benzolkern auf eine Reihe von Reaktionen, die durch andere Einflüsse nicht gut erklärt werden können. [5]

Dieser Standpunkt erscheint gerechtfertigt auch durch das Auftreten eines inversen Isotopeneffekts in der Kinetik der thermischen Zersetzung des *p*-Tolyldiazoniumsalzes, in welchem die Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Deuterium ersetzt wurden. [4]

Die Kinetik der thermischen Zersetzungsreaktion der Diazoniumsalze wurde von zahlreichen Autoren untersucht. Ihre Aufmerksamkeit konzentrierte sich jedoch fast ausschließlich auf Verbindungen der Benzolreihe. Die am meisten angewandte Arbeitsmethode gründete sich auf die schon vor längerer Zeit empfohlene volumetrische Messung des sich entwickelnden Stickstoffs. [6,7]

Einfacher ist jedoch die Methode, die sich auf die Reaktion der noch nicht zersetzten Diazoniumsalze von in Zeitintervallen entnommenen Proben mit energischen Azokupplungskomponenten und nachfolgende photokolorimetrische Bestimmung des gebildeten Farbstoffs gründet, [8,4] eine Methode die auch in vorliegender Arbeit gute Versuchsbedingungen ermöglichte.

Kinetische Bestimmungen betreffend die thermische Zersetzung der Diazoniumsalze aus der Naphthalinreihe sind nur wenige bekannt. Eine solche Untersuchung betrifft die Zersetzung der 1- und 2-Naphthyldiazoniumtetrafluorborate, [9] wobei die gasvolumetrische Arbeitsmethode angewandt wurde.

In der vorliegenden Arbeit untersuchten wir die Kinetik der thermischen Zersetzungsreaktionen der 1-Naphthyl- und 1-Methyl-4-naphthyldiazoniumchloride. In einer früheren Publikation [10] wiesen wir in einem anderen Zusammenhang auf die Möglichkeit des Einflusses der Hyperkonjugation auf das chemische Verhalten des 1-Methylnaphthalins und seiner Derivate hin. Eine kinetische Verzögerung der thermischen Zersetzungsreaktion des 1-Methyl-4-naphthyldiazoniumsalzes würde ein weiteres Glied in der Wahrscheinlichkeitskette eines hyperkonjugierenden Effektes der Methylgruppe in Position —1 des Naphthalingerüstes bedeuten.

---

[4] E. S. Lewis, J. Kinsey und R. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4294 (1956).

[5] M. J. S. Dewar, „Hyperconjugation'', Ronald Press Comp., New York, 1962, S. 199.

[6] J. Häusser und T. P. Müller, *Compt. rend.*, **114**, 549, 669, 760, 1438 (1892), zitiert nach [1].

[7] J. Cain und R. Nicoli, *J. Chem. Soc.*, **81**, 1412 (1902).

[8] G. J. Marriott, *J. Soc. Dyers and Colourist*, **52**, 172 (1936); zitiert nach [1].

[9] De Los F. De Tar und S. Kwong, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3291 (1956).

[10] J. Reichel, R. Palea, I. Iorga, I. Boc und B. Demian, *Bul. Şti. Tehn. Inst. Polit. Timişoara*, **10** (24), 79 (1965).

EXPERIMENTELLER TEIL

Das *1-Methyl-4-naphthylamin* wurde nach Literaturangaben hergestellt, durch Nitrierung des 1-Methylnaphthalins [11] und Reduktion des Nitroderivats mit Eisenpulver [12] in wäßr. Medium, nachher bei vermindertem Druck destilliert und aus Petroläther umkristallisiert. (Schmp. 49,5–51°).

Die für die Reaktionskontrolle bestimmten *Farbstoffe* wurden durch Kupplung [13] der 1-Naphthyl- und 1-Methyl-4-naphthyldiazoniumchloride mit dem Dinatriumsalz der 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure (R-Säure) erhalten.

Die *Reinigung der Farbstoffe* erfolgte durch Extraktion mit Butanol, [14] mit kleinen Modifikationen gegenüber der Originalvorschrift : 5 g Farbstoff wurden in 50 ml kochender n/1-Salzsäure aufgelöst. Nach dem Erkalten wurde das sich gebildete Gel 15 min lang mit 200 ml mit Wasser gesättigtem Butanol auf dem Rückfluß gekocht. Nach 24 Std. wurde die wäßr. Schicht entfernt und die organische Phase 5mal mit insgesamt 125 ml n/1-Salzsäure und dann 5mal mit insgesamt 125 ml dest. Wasser gewaschen. Nach Abdestillieren des Butanols bei vermindertem Druck, wurde der Rest mit dest. Wasser aufgenommen und wiederholt auf einem UR-Brenner zur Trockene eingedampft, bis zum Verschwinden des Butanolgeruchs. Der pulverisierte Farbstoff wurde schließlich über $CaCl_2$ anh. i. Vak. getrocknet.

Die *Analyse der Farbstoffe* erfolgte sowohl durch Fällung mit Benzidinchlorhydrat [15] und potentiometrische Titration des überschüssigen Chlorhydratanteils mit einer n/10-NaOH-Lösung (nach vorangehender Entfernung des überschüssigen Benzidinanteils [16] mit Na_2SO_4), als auch durch direkte potentiometrische Bestimmung der Sulfonsäuregruppen der Farbstoffe mit der n/10-NaOH-Lösung.

Die *Absorptionsspektren der Farbstoffe* wurden mit einem Unicam SP 800 Spektralphotometer aufgenommen. Die Lösungen wurden in zwei Konzentrationsstufen hergestellt und bei pH 7 gepuffert.

In Tabelle 1 werden die präparativen, analytischen und spektrophotometrischen Ergebnisse zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 1

Farbstoff	Ausbeute der Reinigungsoperationen (%)	Konzentration der gereinigten Farbstoffe (%)		Spektrophotometrische Daten		
		indirekte potentiometrische Titrierung	direkte potentiometrische Titrierung	Konz. der Lösung (Mol/l)	λ max. (mμ)	ε max.
1-Naphthylamin→R-Säure	31,4	89,1	88,9	$5.35.10^{-5}$	514	20 400
1-Methyl-4-naphthylamin→ →R-Säure	19,5	77,8	77,7	$3,64.10^{-5}$	525	24 000
					Δ = 11	3600

Die kinetischen Messungen wurden in Lösungen mit $1,25 \cdot 10^{-3}$ Anfangskonzentration der Diazoniumsalze ausgeführt. Das mit einer Genauigkeit von 0,0001 g gewogene Naphthylamin wurde in der berechneten Menge von n/10-Salzsäure aufgelöst und mit einer n/10-Lösung von $NaNO_2$ bei 0—5° diazotiert. Nach 30—45 min wurden die diazotierten Lösungen mit dest. Wasser auf 400 ml aufgefüllt und in einen Ultrathermostat Höppler eingeführt.

---

[11] Vesely, Stursa, Glejniček und Rein, *Chem. Abstr.*, **24**, 611 (1930).

[12] H. E. Fierz-David und L. Blangey, „Grundlegende Operationen der Farbenchemie", Springer Verlag, Wien, 1938, S. 123.

[13] V. M. Rodionov, B. M. Bogoslovski und A. M. Fedorova, „Laboratornoe rukovodstvo po khimii promezhutochnykh produktov i krasitelei" G. H. I., Moskau, 1948, S. 119.

[14] M. P. Coward und H. E. Nursten, *Amer. Dyestuff Reporter*, **53**, 325–7 (1964).

[15] N. Bogoslovski, *Zhur. prikl. Khim.*, **28**, 659 (1955).

[16] J. Reichel und A. Demian, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 236 (1964).

Nach dem Erreichen des thermischen Gleichgewichts bei den angegebenen Temperaturen, wurden diesen Lösungen mit entsprechenden Pipetten, in Zeitintervallen von 5, 10 oder 15 min, Proben von je 2 ml entnommen und diese in 3 ml einer wäßr. Lösung von R-Säure (Dinatriumsalz) von 1.10^{-3} Mol/l-Konzentration und 5.10^{-3} Mol/l Na_2CO_3 eingeführt. Nach der Kupplung wurden je 2 ml n/10-Salzsäure zugegeben und die Lösungen mit dest. Wasser auf ein Volumen von 25 ml gebracht.

Die photometrische Messung der Proben wurde mit einem Spektralphotometer Zeiss VSU-1, bei 515 bzw. 525 mμ, vorgenommen. Die Geschwindigkeit der monomolekularen Reaktion wurde berechnet auf Grund der Gleichung:

$$k = \frac{2{,}30259}{\Delta t} \cdot \lg \frac{E_1}{E_2} \quad s^{-1}$$

worin $\Delta t = t_1 - t_2 =$ Zeitintervall, s

$E_1, E_2 =$ Extinktion (aus je 2 Proben), für t_1

bzw $\cdot$ t_2

Aus der graphischen Darstellung der von Zeit zu Zeit gemessenen logarithmischen Extinktionswerte (7—10 Werte) wurde eine Geschwindigkeitsgleichung berechnet, deren Neigungskoeffizient k beträgt. Die Korrekturen hierzu wurden durch die Methode der kleinsten Quadrate berechnet in der Voraussetzung, daß nur die abhängige Variable Irrtümern unterworfen ist. Die so berechneten wahrscheinlichen Fehler betragen, unter der Voraussetzung einer normalen Verteilung, zwischen 1 und 2% vom Werte der Geschwindigkeitskonstante.

ERGEBNISSE

Die experimentell bestimmten Werte der Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Zersetzungsreaktionen der 1-Naphthyl- und 1-Methyl-4- naphthyldiazoniumchloride werden in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Temperatur °C	1-Naphthyldiazoniumchlorid $k_1.10^{-5}$	1-Methyl-4-naphthyldiazoniumchlorid $k_2.10^{-5}$	k_1/k_2
34,9±0,1	8,0±0,1	1,71±0,04	4,6
40,2±0,1	20,6±0,2	3,31±0,08	6,2
45,1±0,1	36,3±0,8	5,76±0,08	6,3

Die für das 1-Methyl-4-naphthyldiazoniumchlorid erhaltenen Werte ordnen sich gut entlang der Geraden nach Arrhenius $\lg k = f(1/T)$ an, während im Falle des 1-Naphthyldiazoniumchlorids auch Abweichungen von der Linearität auftreten.

Wie aus den in Tabelle 2 angeführten Daten hervorgeht, bewirkt die *p*-ständige Methylgruppe eine wesentliche Verzögerung der Geschwindigkeit der thermischen Zersetzungsreaktion des 1-Naphthyldiazoniumchlorids, indem das Verhältnis der Geschwindigkeiten der untersuchten Reaktionen, zwischen den Temperaturen von 34,9 und 45,1°, $k_1 : k_2 = 4{,}6 - 6{,}3$ beträgt.

Literaturangaben zufolge beträgt das Verhältnis $k_1 : k_2$ für die thermischen Zersetzungsreaktionen der Phenyl- und 4-Tolyldiazoniumchloride[3] bzw. -diazoniumtetrafluorborate,[2] zwischen den Temperaturen von 34,6—50,0° und unter Anwendung der gasvolumetrischen Meßmethode, Werte zwischen 11,9—9,1. Demnach würde der Hyperkonjugation in der Benzolreihe eine größere Bedeutung zukommen, als in der Naphthalinreihe.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die kinetische Untersuchung der thermischen Zersetzung der 1-Methyl-4-naphthyl- und 1-Naphthyldiazoniumchloride in sauren wäßrigen Lösungen ließ erkennen, daß die *p*-ständige Methylgruppe eine wesentliche Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. Das Ergebnis wird als Anzeichen einer σ-π-Konjugation zwischen der α-ständigen Methylgruppe und dem Naphthalinkern gedeutet.

[illegible] zwischen den Temperaturen von [illegible] und unter Anwendung [illegible] Werte zwischen [illegible]. Demnach dürfte der [illegible] eine größere Bedeutung zukommen, als [illegible] der Naphthalinringe.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Kinetische Untersuchung der thermischen Racemisierung des 1-Methyl-[illegible]-naphthyl- und 1-Naphthyl-[illegible] ließ erkennen, daß die [illegible] eine [illegible] Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. Das [illegible] wir als Ansatzpunkt einer [illegible]-Konjugation zwischen der [illegible]gruppe und dem Naphthalinkern gedeutet.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1247–1248 (1966)

ÜBER DEN THERMOXYDATIVEN ABBAU EINIGER DURCH COFÄLLUNG ERHALTENER POLYMERGEMISCHE

CORNELIA VASILE, N. ASANDI und I. A. SCHNEIDER

aus dem Institut für Makromolekuläre Chemie „Petru Poni", Jassy

Eingegangen am 18. Juni 1966

Verff. befassen sich mit dem thermoxydativen Abbau von Polyacrylnitril, Acetylzellulose und einiger Polymergemische.

Diese Arbeit befaßt sich mit dem thermoxydativen Abbau von Polyacrylnitril-PAN-($\overline{M}_w = 120\ 000$), Acetylzellulose-AcZ-($\overline{M}_w = 67\ 000$, mit einem Acetylgruppengehalt von 55,37%) und einiger durch Coprecipitation aus gemeinsamem Lösungsmittel (Dimethylformamid) oder durch einfaches Mischen (physikalische Gemische) erhaltenen Polymergemische.

Die Untersuchung erfolgte an einem Derivatographen MOM-Budapest, nach Paulik, Paulik und Erdely, wobei eine Aufheizgeschwindigkeit von rund 12,4°C/min benützt wurde. Die kinetische Auswertung der thermogravimetrischen Kurven erfolgte nach der Methode von Freeman-Carroll[1] und die erhaltenen Ergebnisse wurden nach Coats-Redfern[2] überprüft.

In dieser ersten Mitteilung werden nur die Werte für die erste Zersetzungsstufe besprochen.

Für PAN ergab sich ein Wert von 59,5 Kcal/Mol der sich in guter Übereinstimmung mit dem, in der Literatur für den isothermen Abbau[3] angegebenen Wert $E_a = 61$ Kcal/Mol befindet. Für AcZ (Zellulosediacetat) führten die Berechnungen zu $E_a = 45,75$ Kcal/Mol welche sich somit auch mit dem in der Literatur angeführten Wert von 45 Kcal/Mol für den isothermen Abbau von Zellulosetriacetat[4] vergleichen läßt.

Bei den einfachen Gemischen befolgen die Aktivierungsenergiewerte die Additionsregel (Punkt auf der Geraden die die Aktivierungsenergien der reinen Komponenten vereint), wogegen sich bei den durch Cofällung aus gemeinsamen Lösungsmittel erhaltenen Polymergemischen eine bedeutende Abweichung von der Additivität bemerkbar macht, wie auch aus nebenstehender Abbildung hervorgeht, worin die E_a-Werte der reinen Komponenten und der Polymergemische gegen den mittleren Molenbruch des PAN, $\overline{N}_{PAN}$, dargestellt sind. Dabei wurde angenommen, daß sich das Molgewicht der reinen Polymerkomponenten während des Lösens und Fällens nicht ändert.

---

[1] E. S. Freeman und B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).

[2] W. A. Coats und J. P. Redfern, *Nature*, **201**, 68 (1964).

[3] M. A. Geiderikh, B. E. Davydov und B. E. Krentsel, *Isvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, **4**, 636 (1965).

[4] S. L. Madorsky, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **60**, 343 (1958).

Diese beobachteten Abweichungen könnten durch die Bildung von festen Lösungen der beiden Komponenten während des Fällens aus gemeinsamer Lösung erklärt werden, welche in unserem Falle durch eine positive Mischwärme gekennzeichnet sind, so daß sich der energetische Inhalt des Systems vergrößert, was eine Verringerung der Aktivierungsenergie der thermischen Zersetzung zur Folge hat.

Aus der Abbildung ergibt sich, daß die Lage des „Eutektikums" einer Zusammensetzung von $\overline{N}_{PAN} = 0{,}27$ entspricht, wobei ihm eine Mischungswärme von $\Delta H^E = +14{,}5$ Kcal/Mol zukommt.

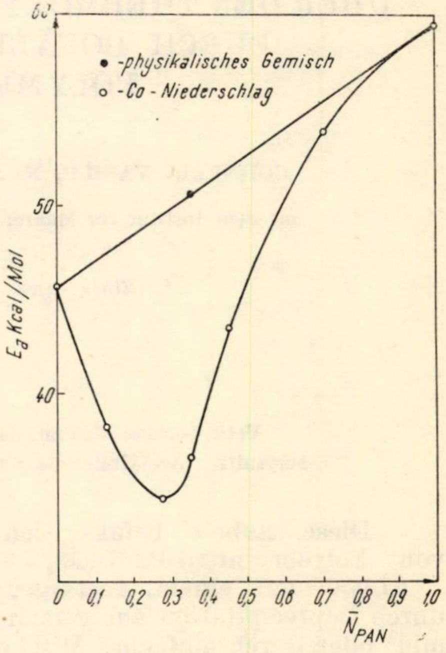


Abb. 1

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1249–1250 (1966)

LABORNOTIZ : VERBESSERUNG EINIGER ORGANIC SYNTHESES-REZEPTE

A. BARABÁS

aus dem Institut für Atomphysik, Bucarest

Eingegangen am 7. Mai 1966

Experimentell arbeitende Organiker sind der Ansicht, daß obwohl nach gründlichem Studium zusammengefaßt, die bekannten Organic Syntheses-Darstellungsrezepte manchmal wesentlichen Verbesserungen zugänglich sind. Wir möchten hier zwei, im Laufe unserer Arbeiten gefundene Beispiele aufführen :

1. Vor kurzem haben K. Hafner und H. Kaiser ihre Darstellungsmethode des 4,6,8-Trimethylazulens aus 2,4,6-Trimethylpyryliumperchlorat in die Organic Syntheses eingeführt.[1] Wir haben die Reaktion mehrmals wiederholt, und gefunden, daß das angegebene Rezept im allgemeinen gut reproduzierbar ist. Schwierigkeiten bereitet aber die für die Reinigung des Produktes empfohlene Hochvakuumdestillation (120°/10^{-5} Torr), da die dafür notwendige Ausrüstung nicht allen Laboratorien zur Verfügung steht. Wir konnten diese Operation mit sehr guten Ergebnissen durch eine säulenchromatographische Trennung ersetzen. Dazu wurde eine 1m lange Al_2O_3-Säule und Petroläther als Eluent verwendet. Das intensiv schwarzviolett gefärbte Produkt verläßt als erste Fraktion die Säule, und nach Eindampfen braucht es keine zusätzliche Reinigung (seine Reinheit wurde durch Schmelzpunkt, Elementaranalyse, Isotopenanalyse, IR- und NMR-Spektrum geprüft.[2]

2. Viel früher wurde in den Organic Syntheses die Nitrierung des Mesitylens beschrieben.[3] Bei der Wiederholung dieser Reaktion stellten wir fest, daß bei sorgfältiger Nitrierung das ganze umständliche und langwierige Reinigungsverfahren vermieden werden kann. Wir arbeiteten mit den angegebenen Mengen[3] handelsüblicher Reagenzien (Essigsäureanhydrid : Carlo Erba, Milano ; Eisessig : B.D.H. ; Mesitylen : Riedel-de Haën, Hannover ; und Salpetersäure : Reactivul, Bukarest), ohne zusätzlicher Reinigung. Wir tropften das Nitrierungsgemisch innerhalb zweier Stunden unter starkem Rühren bei einer Temperatur von 0–10° ein, ließen den Kolben über Nacht im Eisbad und verzichteten auf die einschließliche Erwärmung auf 50°. Dabei wird das Reaktionsgemisch nur schwach gelb, und bei langsamem Eingießen in etwa 0,5 kg fein zerriebenes Eis scheidet sich das Nitroderivat sofort kristallinisch aus. Es wird abfiltriert, mit eiskaltem Wasser gründlich durchgewaschen und an der Luft getrocknet, Ausb : 91 %, Schmp : 40—2° (korr.). Eine Ausätherung der wäßrigen Lösung erwies sich als sinnlos. Auflösen im siedenden Alkohol, Filtrieren der heißen Lösung und langsames Abkühlen unter Rühren und allmähliche Zugabe der gleichen Menge Wasser liefert das analysenreine Produkt, schöne zitronengelbe Prismen, Schmp : 42—3° (korr.), Ausb : 85 %.

---

[1] K. Hafner und H. Kaiser, *Org. Synth.* **44**, 94 (1964).

[2] A. T. Balaban, E. Gârd, A. Vasilescu und A. Barabás, *J. Labelled Compounds*, **1**, 266 (1965);

[3] G. Powell und F. R. Johnson, *Org. Synth.*, **14**, 68 (1934); coll. **2**, 449 (1943).

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

LA REVUE ROUMAINE DE CHIMIE paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules at abonnements) sera adressés à CARTIMEX, Boîte postale 134–135 Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger :

ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve** – Tirana ■ R. D. ALLEMANDE, **Deutscher Buch-Exp. und -Import,** GmbH Leninstrasse 16–701 Leipzig ■ R. F. ALLEMANDE, **Kubon & Sanger,** POB 68 – 34 Munich ; **W. E. Saarbach,** POB 1510–6, Cologne ■ AUTRICHE, **Globus Buchvertrieb,** Selzgries 16 – Vienne XX ■ BELGIQUE, **Du Monde Entier,** 5, Place St.-Jean – Bruxelles ■ R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos,** 1, rue Tzar Assan – Sofia ■ R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian,** POB 88 – Pékin ■ R. P. D. CORÉENNE, **Chulphanmul** – Pyong-Yang ■ CUBA, **Cubartimpex,** Calle Ermita 48 San Pedro – La Havane ■ ESPAGNE, **Libreria Herder,** Calle de Balmos 26 – Barcelone ■ ÉTATS-UNIS D'AMERIQUE, **Fam Book Service,** 69 Fifth Avenue Suite 8 F – New York 10003, N.Y. ; **Continental Publications,** 111, South Mermanee Ave., St. Louis, Missouri 63105 ■ FINLANDE, **Akateminen Kirjakauppa,** POB 128 – Helsinki ■ FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne,** 111, Rue Réaumur – Paris 2 ■ GRANDE BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.,** Denington Industrial Estate, Wellingborough, Northants ■ HONGRIE, **Kultura,** POB 149 – Budapest 62 ■ ISRAEL, **Haiflepac Ltd.,** 11 Arlesoroff Street – Haïfa ; **Lepac,** 15 Rainbom Street – Tel-Aviv ■ ITALIE, **So. Co. Lib. Ri. Export-Import,** Piazza Margana 33 – Rome ■ JAPON, **Nauka Ltd.,** 2 Kanda Zimbocho, 2 Chome Kiyoda-ku – Tokyo ■ R. P. MONGOLE, **Mongolgosknigotorg,** Ulan Bator ■ NORVÈGE, **Norsk Bogimport,** POB 3267 – Oslo ■ PAYS-BAS, **Meulenhoff,** Beulingstraat 2 – Amsterdam ■ POLOGNE, **Ruch,** ul. Wilcza 46 – Varsovie ■ PORTUGAL, **Libreria Buchholz,** Avda. Liberdade – Lisbonne ■ SUÈDE, **D. C. Fritze,** Fredgatan 2 – Stockholm 16 ■ SUISSE, **Pinkus & Cie,** Froschaugasse 7 – Zurich ■ TCHÉCOSLOVAQUIE, **Artia,** Ve Smeckach 30 – Prague I ■ U.R.S.S., **Mejdunarodnaïa Kniga,** Moscou – G-200 ■ R. D. VIETNAM, **So Xunt Nhap, Khap Sach Bao,** Hai Ba Trung 32 – Hanoï ■ R. S. F. YOUGOSLAVIE, **Jugoslovenska Knjiga,** Terazije 27 – Belgrade ; **Forum,** Vojvode Misica – Novisad ; **Prosveta,** Terazije 16/1 – Belgrade.

En Roumanie, vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions.

Une livraison prompte vous sera assurée.

NOUS VOUS PRIONS DE RENOUVELER VOTRE ABONNEMENT POUR L'ANNÉE 1967

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

LA REVUE ROUMAINE DE [illegible] paraît [illegible] 12 fois [illegible] Toute commande [illegible] et abonnements [illegible] adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134–135, Bucarest, Roumanie, ou à ses [illegible] à l'étranger

[illegible] Ndermarja Shtetnore e Botimeve – Tirana ■ R. D. ALLEMAGNE: Deutscher Buch-Export und -Import GmbH Leninstrasse 16, 701 Leipzig ■ R. F. ALLEMAGNE: Kubon & Sagner, [illegible] ■ [illegible] W. H. Smith [illegible] ■ AUTRICHE: Globus Buchvertrieb, Salzgries 16, Vienne I ■ BELGIQUE: Du Monde Entier, 5, Place St. Jean – Bruxelles ■ R. P. BULGARIE: [illegible] ■ R. P. [illegible] Waiwen Shudian, P.O.B. 88 – Pékin ■ R. P. D. CORÉE: Chulpanmul – Pyongyang ■ CUBA: Cubartimpex, Calle Simón 48 [illegible] – La Havane ■ ESPAGNE: Libreria Herder, Calle de Balmes [illegible] ■ ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE: Pan Book Service, [illegible] New York [illegible] N.Y.; Continental Publications [illegible] South Mountainview Ave. [illegible] Missouri [illegible] ■ FINLANDE: Akateeminen Kirjakauppa, P.O. [illegible] Helsinki ■ FRANCE: Messageries de la Presse Parisienne, 111, rue Réaumur – Paris 2 ■ GRANDE-BRETAGNE: Collet's Holdings Ltd. [illegible] Industrial Estate [illegible] London ■ HONGRIE: Kultura, P.O.B. 149 – Budapest 62 ■ [illegible] Ltd. [illegible] ■ JAPON [illegible] Co. Ltd. ■ Export-Import [illegible] ■ [illegible] Nauka [illegible] ■ [illegible] ■ [illegible] ■ [illegible] Mezhdunarodnaja Kniga [illegible] ■ [illegible] Jugoslovenska Knjiga, Terazije [illegible] – Beograd

[illegible]

[illegible]

NOUS VOUS PRIONS DE RENOUVELER VOTRE ABONNEMENT POUR L'ANNÉE [illegible]

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

1967 FEB 2 1

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală, partea I. Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 746 p. + annexes + 2 pl., 41 lei, IIe vol., 1965, 747—2008 p., 1 pl. 56 lei, IIIe vol., 1966, 2009—2783 p., 35 lei.

KAZIMIERZ GUMIŃSKI, **Termodinamica proceselor ireversibile** (Thermodynamique des processus irréversibles), traduit du polonais, 1964, 135 p., 6,50 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (La physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), traduit du russe, 1964, 578 p., 35 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois de Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

I. P. „Informaţia" — c. 3818 | 43426 | **Lei 12.—**

F1103

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

R

REFERÁLVA

TOME 11
N° 11
Novembre 1966

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

11, 1251–1350 (1966), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Collège de rédaction :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, M. IONESCU et CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, et Pr G. OSTROGOVICH.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

REVUE ROUMAINE
DE
CHIMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
183

Tome 11, N° 11 **Novembre 1966**

Page

I. G. MURGULESCU und GERDA COMŞA, Änderung des Halleffekts bei der Chemisorption von Sauerstoff an dünnen Kupferschichten. . . . . 1253—1265

I. G. MURGULESCU and N. I. IONESCU, The effect of oxygen chemisorption on the temperature coefficient of the electric resistance of thin silver films 1267—1277

RALUCA RIPAN et IOAN TODORUŢ, Synthèse et détermination de la basicité des hétéropolyacides céro—$H_5[Ce^{III}W_8O_{28}]$ et cérioctotungstiques $H_4[Ce^{IV}W_8O_{28}]$ . . . . 1279—1283

R. RIPAN, M. KULCSÁR-NOVÁKOVÁ und G. J. KULCSÁR, Studium über Gallium III. Untersuchung des Systems $GaCl_3—SiO_2—Na_2O$ in wäßrigen Lösungen . . . . 1285—1289

E. ANGELESCU et MINODORA RADU, Relations entre la conductibilité électrique et le degré de dispersion des colloïdes lyophiles. VIII. La conductibilité électrique des mélanges de savons . . . . 1291—1296

HANS GROHN und CLEOPATRA VASILIU OPREA, Die mechano-chemische Synthese einiger mit flüssigen Monomeren gepfropfter Polyamide. . . . 1297—1313

C. CHIRIŢĂ, CĂTĂLINA DEMETRESCU, VENERA ION, D. SELMICIU et AL. MAVRODIN, Nouveaux diphényl-sulfonyl-uréthanes à signification thérapeutique, composés à action anticancéreuse *in vivo*. . . . . 1315—1321

J. REICHEL und B. BADER, Über das papierchromatographische und spektroskopische Verhalten der 1-Methylnaphthalin-4-sulfonsäure . . . . 1323—1326

J. REICHEL und C. TĂRĂBĂŞANU, Über eine neue Azokupplungskomponente : die Indigo-5′,5″-disulfonyl-dis-[2-amido-5-naphthol-7-sulfonsäure] 1327—1332

I. SCONDAC, A. ROMAN and M. DIMA, Polymers with reactive groups. III. Viscosimetric studies on copolymers acrylic acid-N-vinyl-2-pyrrolidone. . 1333—1340

E. POPPER, IULIA PITEA und LUCIA CHIOREAN, Photokolorimetrische Bestimmung des Osmiums mit *o*-Phenylendiamin. . . . . 1341—1344

PAVEL I. BEBEŞEL et CORNELIU N. ŢURCANU, Une nouvelle méthode d'obtention des radioisotopes ^{54}Mn et $^{(55+59)}Fe$ d'une grande pureté radiochimique . . . . 1345—1349

Rev. Roumaine Chim. **11**, 1251—1350 (**1966**), **Bucarest**

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
838

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1253—1265 (1966)

ÄNDERUNG DES HALLEFFEKTS BEI DER CHEMISORPTION VON SAUERSTOFF AN DÜNNEN KUPFERSCHICHTEN

I. G. MURGULESCU und GERDA COMŞA

aus dem Institut für Physikalische Chemie der Akademie der Sozialistischen Republik Rumänien, Bukarest

Eingegangen am 2, Juli 1966

Es werden Versuche beschrieben, in denen die Änderung der Hallspannung bei der Chemisorption von Sauerstoff an dünnen aufgedampften Kupferschichten gemessen wurde. Die hierfür angefertigte Anlage ermöglichte es, die Schichten unter einem Restgasdruck von der Größenordnung 10^{-8} Torr herzustellen und die Hallspannungsänderungen mit einer Genauigkeit von $2\ldots3.10^{-7}$ Volt zu bestimmen. Die Chemisorption von Sauerstoff wurde bei Schichttemperaturen von 77°K und 200°K untersucht. Es wird die Abhängigkeit der Hallspannungsänderung vom Sauerstoffdruck und die Korrelation zwischen der relativen Hallspannungsänderung und der relativen Widerstandsänderung dargestellt. Es ergab sich in allen Fällen eine Abnahme des Hallspannungswertes bei einer gleichzeitigen Zunahme des elektrischen Schichtwiderstandes, wobei die bei 77°K gemessenen Änderungen bedeutend größer waren. Abschließend wird versucht, diese Ergebnisse zu erklären.

EINLEITUNG

Zum Studium der Chemisorption von Gasen an Metallen werden letztlich außer den bekannten Methoden, die auf der Änderung von Oberflächenerscheinungen beruhen, auch solche angewendet, die die Änderung gewisser Volumenerscheinungen (wie z.B. der elektrischen Leitfähigkeit, des Halleffekts, der magnetischen Suszeptibilität) untersuchen. Allerdings muß in letztem Falle das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen des Adsorbenten möglichst groß sein, damit der Einfluß der Chemisorption auf die genannten Größen meßbar sei. In dieser Hinsicht erweisen sich Proben in Form von Pulvern und dünnen Schichten als besonders geeignet. Da das Studium der Chemisorption jedoch als Ausgangspunkt eine möglichst reine Oberfläche des Adsorbenten voraussetzt, sind dünne Schichten vorzuziehen, denn sie können durch Aufdampfen im Ultrahochvakuum erzeugt werden und besitzen folglich eine reinere

Oberfläche als Pulver. So erklärt sich die verhältnismäßig große Anzahl von Arbeiten, die sich mit dem Studium der Chemisorption der Gase an dünnen Schichten bei Änderung eines Volumenparameters befassen.

Die mit Hilfe der Methode der elektrischen Leitfähigkeit ausgeführten Versuche (siehe z.B. die Arbeiten [1-6]) hoben mit Bestimmtheit eine Änderung des elektrischen Widerstandes der Metallschicht bei der Chemisorption von Gasen hervor. Diese Änderung wurde ursprünglich auf eine durch den Elektronenaustausch zwischen Adsorbens und Adsorbat hervorgerufene Änderung der Zahl der Leitungselektronen in der Metallschicht zurückgeführt.[1] Weitere, unter reineren Bedingungen ausgeführte Versuche ergaben allerdings in allen Fällen nur Widerstandserhöhungen, unabhängig vom Donator- oder Akzeptorcharakter der chemisorptiven Bindung. Hieraus zogen verschiedene Autoren den Schluß, daß die Änderung des elektrischen Widerstandes nicht der Änderung der Zahl der Leitungselektronen, sondern einer Dickenverringerung der Metallschicht zuzuschreiben sei. Diese Dickenabnahme sei ihrerseits dadurch hervorgerufen, daß die Oberflächenatome der Metallschicht eine Bindung mit dem Adsorbat eingehen und somit aus dem Metallgitter ausscheiden. Da der elektrische Widerstand auch von der Elektronenbeweglichkeit abhängt, wurde unter anderm eine Hypothese aufgestellt, nach der das Anwachsen des elektrischen Widerstandes teilweise oder ganz die Folge einer Verringerung der Elektronenbeweglichkeit sei. Diese wiederum könnte auf veränderten Streubedingungen der Elektronen an der Grenzfläche Metall-Gas oder auf einer durch die Bildung einer Oberflächenbindung bedingten Änderung der mittleren freien Weglänge der Elektronen beruhen. [7]

Eine andere von Probendicke und Elektronendichte abhängige Volumenerscheinung ist der Halleffekt. Die Hallspannung ist — wie der elektrische Widerstand — der Probendicke umgekehrt proportional. Im Falle reiner Elektronenleitung hängt die Hallspannung über den Hallkoeffizienten in derselben Weise von der Elektronendichte ab wie der elektrische Widerstand, ist aber zum Unterschied von diesem von der Beweglichkeit unabhängig. Im Falle von Metallen, die sowohl Elektronen- als auch Löcherleitung aufweisen (z. B. Zr, Ni, Fe, usw.), ist die Abhängigkeit der Hallspannung von Dichte und Beweglichkeit der Elektronen und Löcher eine andere als diejenige des elektrischen Widerstandes. Folglich können Untersuchungen über die Änderung des Halleffekts bei der Chemisorption der Gase an dünnen Metallschichten die mittels der Leitfähigkeitsmethode gewonnenen Daten ergänzen.

Zur Zeit liegen nur wenige Arbeiten vor über das Studium der Gaschemisorption an dünnen Metallschichten mittels der Änderung der

---

[1] R. Suhrmann und K. Schulz, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **1**, 69 (1954).

[2] W. M. H. Sachtler und G. J. H. Dorgelo, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **25**, 69 (1960).

[3] N. Hansen, *Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **66**, 726 (1962).

[4] G. Wedler und M. Fouad, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **40**, 1/2 (1964).

[5] V. Ponec, Z. Knor und S. Cerny, Proc. IIIrd Int. Congr. Catalysis, Amsterdam, **1964**, 353.

[6] I. G. Murgulescu und N. I. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1041 (1966).

[7] H. Kölbel, E. Schöttle und H. Hammer, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **47**, 183 (1965).

Hallspannung, und die erzielten Ergebnisse, sowie besonders deren Deutung sind verschieden : Hansen und Littmann [8,9] stellten bei der Chemisorption von Kohlenmonoxyd an Nickel-, Eisen- und Zirkoniumschichten sowie bei der Chemisorption von Stickstoff an Zirkonium- und von Sauerstoff an Kupferschichten, gleichzeitig mit dem Anwachsen des elektrischen Widerstandes und unabhängig von dem Vorzeichen des Hallkoeffizienten, nur Vergrößerungen des Absolutwertes der Hallspannung fest. Dieses Ergebnis wurde von den Autoren ausschließlich auf eine Schichtdickenabnahme zurückgeführt. Pantschenko und Ptuschinski [10] fanden für das System O_2/Ni eine Zunahme und für das System Ba/Ni eine Abnahme der Hallspannung. Unter Hinzunahme der für die Änderung des Oberflächenpotentials und des elektrischen Widerstandes erhaltenen Daten schlußfolgerten die Autoren, daß die Chemisorption außer der Änderung der Elektronendichte auch eine Änderung der Streubedingungen der Elektronen an der Grenzfläche Festkörper-Gas hervorrufe. Fritsche und Seufert [11] erhielten für das Sytem O_2/Bi Zunahmen des Widerstandes und des Absolutwertes der Hallspannung, die von ihnen als Folge der Abnahme der Elektronendichte ausgelegt wurden.

Die Verschiedenheit der Deutungen der Versuchsergebnisse sowie die Tatsache, daß unser Laboratorium bereits über Daten bezüglich der Änderung des Oberflächenpotentials für das System O_2/Cu verfügte, [12] bewogen uns die Änderung der Hallspannung bei der Sauerstoffchemisorption an dünnen Kupferschichten zu untersuchen, umso mehr als das rein qualitative, von Hansen und Littmann [8] für dies System angegebene Resultat nicht genügend aufschlußreich ist.

MESSPRINZIP UND VERSUCHSANLAGE

Im wesentlichen besteht die Methode darin, die Hallspannung der Kupferschichten in reinem Zustand und in den verschiedenen Phasen der Sauerstoffbedeckung zu messen. Um jedoch die Halleffektsmethode erfolgreich anwenden zu können, d.h. um den Einfluß der Chemisorption auf fie Hallspannung experimentell zu erfassen, sind folgende Bedingungen unerläßlich :

1. Es müssen Aufdampfschichten von genügender Dünne unter genügend niederem Restgasdruck hergestellt werden, an denen dann, zuerst ebenfalls in sehr gutem Vakuum und darauf bei verschiedenen Sauerstoffdrucken, die Hallspannung gemessen wird.

2. Die Werte für die den Halleffekt bestimmenden Parameter (Probenstrom, magnetische Feldstärke, Schichtdicke und Hallkoeffizient) müssen solcherart festgesetzt werden, daß die Hallspannung der Metallschicht mindestens 10^{-5} Volt sei, damit ihre höchstens einige Pro-

---

[8] N. Hansen und W. Littmann, *Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **67**, 970 (1963).

[9] N. Hansen, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **329**, 65 (1964).

[10] O. A. Pantschenko und I. G. Ptuschinski, *Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. Fiz.*, **28**, 1466 (1964).

[11] L. Fritsche und H. Seufert, *Z. Naturforsch.*, **18a**, 1013 (1963).

[12] I. G. Murgulescu und M. Vass, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 299 (1966).

zent betragende Änderung bei der Chemisorption mit den heutigen Meßinstrumenten erfaßbar sei.

Die erste Bedingung stellt eine Reihe von Anforderungen an die Versuchsapparatur:

a. Die Meßzelle muß einen Teil einer ausheizbaren Ultrahochvakuumanlage darstellen und eine Verdampfungsquelle, sowie die mit Elektroden für Hallspannungsmessungen versehene Schichtunterlage enthalten.

b. Bei Wahl der Zellenform und -lage im Rahmen der Vakuumapparatur muß berücksichtigt werden, daß die Zelle in einem äußeren, zur Schichtunterlage senkrechten Magnetfeld untergebracht werden muß.

c. Schließlich muß der ausheizbare Teil der Anlage mit einem Gaseinführungssystem versehen sein.

Der zweiten Bedingung gerecht zu werden, ist im Falle von Kupferschichten etwas schwierig. Die Schwierigkeit rührt von dem verhältnismäßig kleinen Wert des Hallkoeffizienten des Kupfers her: $R_H = 5 \cdot 10^{-11}$ m^3/A.s. Er ist im allgemeinen um eine oder mehrere Größenordnungen geringer als der Hallkoeffizient der Metalle an denen bisher die Gaschemisorption mittels des Halleffekts untersucht wurde. Werden die Messungen (wie in unserm Falle) mit Hilfe der Gleichstrom-Kompensationsmethode ausgeführt, dann ist die Hallspannung bekanntlich

$$U_{\mathrm{H}} = R_{\mathrm{H}} \frac{I \cdot B}{d},$$

wobei I die Intensität des Probenstromes, B die magnetische Induktion und d die Schichtdicke sind. Um trotz des kleinen Hallkoeffizienten für die Kupferschicht eine Hallspannung der Größenordnung 10^{-5} Volt zu erhalten, muß I und/oder B möglichst groß, dagegen d möglichst klein gehalten werden. Da das magnetische Feld zur Schichtebene senkrecht stehen muß, würde die Verwendung eines Elektromagneten den Bau der Versuchszelle bedeutend erschweren. Es ist daher vorteilhafter Magnetspulen zu benützen. Tatsächlich ermöglicht die Verwendung einer Magnetspule, also eines entlang der Zellenachse gerichteten Feldes, die Zelle solcherart zu bauen, daß verhältnismäßig einfach sowohl günstige Aufdampfbedingungen als auch eine beliebige Beeinflussung der Schichtunterlagentemperatur während und nach dem Aufdampfen erzielt werden können. In diesem Falle kann aber für gewöhnlich nur mit Feldstärken der Größenordnung 10^3 Oe gerechnet werden. Bei Erhöhung der Stromstärke muß andrerseits darauf geachtet werden, daß die Probe hierdurch nicht unzulässig erwärmt wird. Dagegen ist eine Verringerung der Probendicke auch insofern empfehlenswert, als der Einfluß der Chemisorption auf die Hallspannung deutlicher hervortreten wird. Allerdings besteht in diesem Falle der Nachteil, daß — der geringen Dicke wegen — die Schichtstruktur bedeutend von der des massiven Metalls abweichen kann. Letzten Endes entschieden wir uns für 50...70 Å dicke Kupferschichten und einen Probenstrom von ungefähr 25 mA (was schätzungsweise eine noch vernachlässigbare Erwärmung von 2...3°K ergibt). Die magnetische Feldstärke betrug 3400 Oe.

Die Versuche wurden in einer im Laboratorium gebauten Vakuumanlage ausgeführt, deren hauptsächliche Teile die eigentliche Vakuumanlage, das Gaseinführungssystem und die Versuchszelle sind. Das Blockschema der Anlage ist in Abbildung 1 zu sehen. Es wurde eine Vorvakuumpumpe von 4 m^3/h und eine Öldiffusionspumpe von 15 l/s benützt. Zur Druckmessung dienten ein thermoelektrisches Manometer der Type LT—2 und ein Bayard-Alpert-Ionisationsmanometer der Type IFA. Der in Abbildung 1 eingerahmte Teil der Anlage ist durch Ausheizen unter Vakuum entgasbar. Um Zelle und Gaseinführungssystem gegen die Diffusionspumpe zu isolieren, wurde ein trokkener Kugelschliffhahn der Type IFA verwendet. Ansonsten enthält der ausheizbare Teil keine Schliffe, d.h. die Zelle und das Gaseinführungssystem müssen nach jedem Versuch von der Anlage abgetrennt und dann wieder angeschmolzen werden. Das Gaseinführungssystem wurde bereits in einer früheren Arbeit [12] beschrieben. Die das Gas enthaltenden Glaskügelchen werden an einer andern Anlage, nach dem ebenfalls schon beschriebenen Verfahren [6], mit Sauerstoff gefüllt.

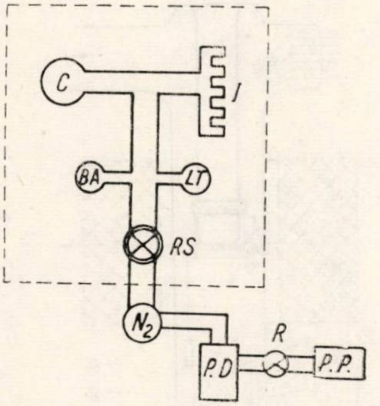


Abb. 1 — Blockschema der Vakuumanlage.

Die aus einem Rasothermglasrohr von 34 mm Durchmesser gefertigte, senkrecht an die Anlage angebrachte Meßzelle beruht auf demselben Bauprinzip wie die Zellen, die bei Untersuchungen über die Leitfähigkeit dünner Schichten benützt werden. [13, 6] Im unteren Teil des Rohres (Abb. 2, S. 1258) befindet sich die Verdampferquelle: Die mit spektroskopisch reinem Kupfer (Erzeugnis Johnson und Matthey) gefüllte Molybdänwendel (*1*) ist von einem Glaskollimator (*2*) umgeben, dessen oberes Ende mit einem metallischen Schirm (*3*) abschließbar ist, der von außen magnetisch betätigt werden kann.

Die Kupferschicht wird auf dem optisch geschliffenen, mit fünf Elektroden aus Platindraht versehenen Boden des Glaskolbens (*5*) niedergeschlagen. Form und Anordnung der Platinkontakte gehen aus Abb. 3a hervor. Am Glaskolben ist eine mechanische Vorrichtung ((*6*) in Abb. 2) angebracht, die zum Abschirmen der Schichtunterlage dient. Sie besteht aus zwei Masken, eine festangebrachte M_1, die das in Abb. 4a, S. 1258 dargestellte Profil besitzt, und eine bewegliche M_2, deren Profil in Abbildung 4b dargestellt ist und die von außen magnetisch betätigt werden kann. Diese Abschirmvorrichtung ermöglicht, während ein und demselben Versuch (also ohne Abtrennen und Wiederanschmelzen der Zelle) zuerst die Hallelektroden aus Kupfer auf die in der Glasoberfläche eingeschmolzenen Platinkontakte und anschließend die Kupferschicht aufzudampfen: Während dem Aufdampfen der Elektroden wird die Schichtunterlage durch beide Masken abgeschirmt, dagegen während

---

[13] R. Grigorovici, N. Croitoru und A. Devenyi, *Studii și Cercetări de Fizică, Acad. R.P.R.*, **12**, 129 (1961).

dem Aufdampfen der Schicht nur durch die Maske M_1. Abbildung 3b zeigt die Unterlage nach dem Aufdampfen der Elektroden, und Abbildung 3c nach dem Aufdampfen der Schicht. Die so erhaltene Kupferschicht ist 10 mm lang und 3 mm breit. Diese Art der Elektrodenfertigung ermöglicht bei jedem Versuch mit reinen Elektroden zu arbeiten, und — was besonders wichtig ist — die Elektroden- und Schichtgeometrie strengstens einzuhalten. Man erhält daher eine gute Reproduzierbarkeit der elektrischen Schichteigenschaften. Außerdem wird die Verdampferquelle während des Aufdampfens der Elektroden gründlich entgast, so daß der Restgasdruck während des Aufdampfens der Schicht vernachlässigbar ansteigt.

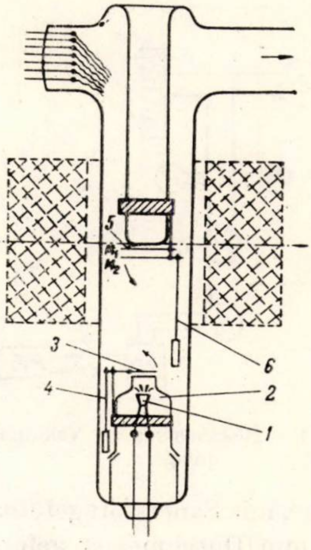


Abb. 2 — Versuchszelle.

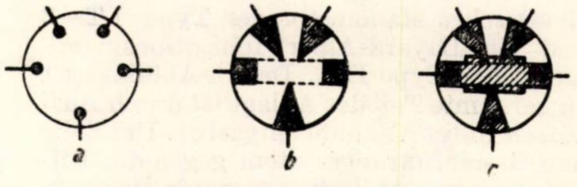


Abb. 3 — Schichtunterlage vor und nach dem Aufdampfen der Elektroden und der Schicht :

a, Platinkontakte ; *b*, Platinkontakte und Kupferelektroden ; *c*, Platinkontakte, Kupferelektroden und Kupferschicht.

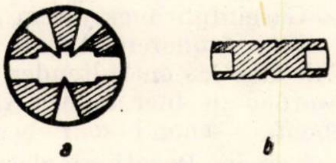


Abb. 4 — Zum Abschirmen der Unterlage verwendete Masken :

a unbewegliche Maske M_1 ; *b*, bewegliche Maske M_2.

Die Temperatur der Schichtunterlage wurde mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement gemessen, das mit Kolloidsilber an der Unterlage angebracht war.

Zum Ausheizen der Anlage dient ein Ofen rechteckigen Querschnitts, mit dessen Hilfe die Anlage bis auf 450...500° erhitzt werden kann.

Das zur Schichtunterlage senkrechte Magnetfeld wurde mittels einer kernlosen, von einem 12-Volt-Akkumulator gespeisten Kupferdrahtspule erzeugt. Da die Abmessungen der Spule durch Geometrie und Abmessungen der Anlage und des Ofens bedingt sind, konnten sie nicht sehr groß gehalten werden. Um trotzdem ein möglichst starkes Magnetfeld zu erzeugen, wurde das von Pantschenko und Ptuschinski [10] beschriebene Verfahren angewandt, die Spule bei Betrieb mit flüssigem Stickstoff zu kühlen. Die Spule wurde so geplant, daß das Feld auf der ganzen Fläche der Schichtebene mit einer weniger als einprozentigen Abweichung konstant sei. In Abbildung 5 ist die Anordnung der Magnetspule (*1*) und des Behälters (*2*) für flüssigen Stickstoff (*3*) gegenüber der Zelle (*4*) dargestellt. Der Stickstoffbehälter wurde aus expandiertem Polystyrol gefertigt.

Das für die Messungen der Hallspannung nach der Kompensationsmethode benützte Schema ist in Abbildung 6 wierdergegeben. Es wurde mit einem PPTN-1-Kompensationspotentiometer (Empfindlichkeit 10^{-7} Volt) und einem M 17/1-Galvanometer (Empfindlichkeit $1{,}7 \cdot 10^{-7}$ Volt$\cdot$ $\cdot$mm/m) gearbeitet. Die Elektroden *A* und *B* dienen zum Stromdurchfluß, *C*, *D* und *E* zur Hallspannungsmessung. Mit Hilfe der regelbaren Widerstände R_1 und R_2 findet man den Punkt *F*, der sich bei fehlendem Magnetfeld auf derselben Potentiallinie wie Punkt *C* befindet.[14, 8] Der durch die Kupferschicht fließende Strom wird von einem Akkumulator über einen potentiometrisch geschalteten Widerstand gespeist. Um auch das Verhalten des elektrischen Widerstandes der Kupferschicht während der Chemisorption zu erfassen, wurde zwischen die Elektroden *A* und *B* ein Voltmeter gelegt und der Schichtwiderstand mittels der Strom-Spannungs-Methode bestimmt.

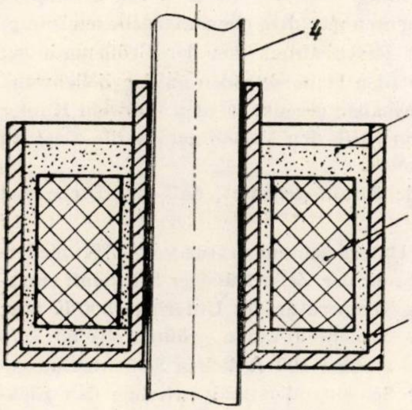


Abb. 5 – Anordnung der Magnetspule und des Stickstoffbehälters gegenüber der Zelle.

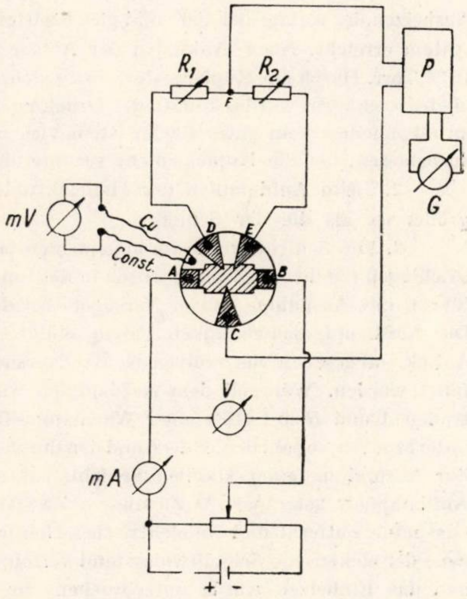


Abb. 6 – Schema für die Hallspannungsmessung.

AUSFÜHRUNG DER VERSUCHE

Die Versuche bestanden im großen aus folgenden Arbeitsgängen :

1. Erzielung eines sehr guten Vakuums,
2. Aufdampfen der Hall-Elektroden,
3. Aufdampfen und Tempern der Kupferschicht,

---

[14] „Methods of experimental physics, vol. 6, Part. B, Solid state physics", Academic Press, New York, London, 1959, S. 149.

4. Messung der Hallspannung an der reinen Schicht,

5. Einführen von gegebenen Gasmengen und Messung der Hallspannung nach jeder Gaszufuhr,

6. Auswertung der Versuchsergebnisse.

Im folgenden wird auf einige Einzelheiten der verschiedenen Arbeitsphasen näher eingegangen :

1. Das für die Ausführung der Versuche notwendige Vakuum wurde durch 5stündiges Ausheizen der Anlage bei 450° und gleichzeitiges Evakuieren mit dem oben angegebenen Pumpsystem erreicht. Nach Abkühlen der Anlage war der Restgasdruck von der Größenordnung 10^{-8} Torr. Durch ein Kupfergetter, das gleichzeitig mit den Hallelektroden an der Zellenwand niedergeschlagen wurde, konnte der Druck noch einigermaßen gesenkt werden. Obwohl Kupfer im allgemeinen kein gutes Getter ist, hat es in unserm Falle den Vorteil gerade die Gase zu adsorbieren, die die Kupferschicht verunreinigen könnten.

2. Beim Aufdampfen der Hallelektroden wurde darauf geachtet, daß ihre Dicke viel größer sei als die der Schicht.

3. Die Schicht wurde im allgemeinen bei einer Unterlagentemperatur von 77°K niedergeschlagen (zu diesem Zwecke wurde in das innere Glasrohr der Zelle flüssiger Stickstoff eingeführt), mit Ausnahme einiger Versuche, bei denen die Temperatur der Unterlage 300°K war. Die Aufdampfgeschwindigkeit betrug einige Å/s. Die Schichten waren größtenteils 50...70 Å dick, abgesehen von einigen Kontrollversuchen, die an über 100 Å-dicken Schichten ausgeführt wurden. Während dem Aufdampfen wurde der Schichtwiderstand zwischen den Elektroden A und B mit Hilfe einer Wheatstone-Brücke verfolgt, und der Aufdampfprozeß wurde unterbrochen, sobald der Widerstand den durch die gewünschte Dicke bestimmten Wert erreichte. Zur Ausbildung einer stabilen Schichtstruktur wurden die Schichten nach Beendigung des Aufdampfens getempert.[15] Zu diesem Zwecke wurde der flüssige Stickstoff aus der inneren Glasphiole entfernt und ein elektrischer Heizer eingesetzt. Während dem Einheizen wurde aufs neue der elektrische Schichtwiderstand verfolgt. Bei ungefähr 360°K wies er ein Minimum auf, und das Einheizen wurde unterbrochen. Im Falle der 50...70 Å dicken Schichten betrug dieser Mindestwiderstand 35...25 Ω. Nach Erreichen des Minimums, wiesen die Schichten einen positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstandes auf, ein Zeichen dafür, daß die Schicht metallischen Charakter besaß. Da die dicken Kupferelektroden die Schichtdickenbestimmung mittels einer Dosierungsmethode unmöglich machten, begnügten wir uns damit, die Schichtdicke nach der Fuchsschen Formel schätzungsweise zu bestimmen, wobei wir gröblich annahmen, daß die Schichten planparallel seien und denselben spezifischen Widerstand besäßen wie das massive Kupfer.

4. Nach Tempern der Schicht wurde die Zelle in die im Stickstoffbehälter befindliche Magnetspule eingeführt, und es wurde mit der Kühlung der Spule begonnen. Der durch die Kupferschicht fließende Strom wurde in Abhängigkeit von dem betreffenden Schichtwiderstand derart bestimmt, daß die Schichttemperatur höchstens um 2...3° ansteige. Durch Regelung der Widerstände R_1 und R_2 wurde dann bei fehlendem Magnetfeld der zu C äquipotentiale Punkt F gesucht. Die Hallspannung wurde entweder durch Kompensation oder durch unmittelbares Ablesen an der Galvanometerskala gemessen. Um die Meßgenauigkeit zu verbessern, machten wir für jede Feldrichtung je zehn Ablesungen. Gleichzeitig bestimmten wir den Schichtwiderstand mit der Strom-Spannungs-Methode.

5. Die mit Sauerstoff gefüllten Glaskügelchen wurden der Reihe nach zerstoßen und jedesmal Druck, Hallspannung und Widerstand gemessen. Der Druck stieg dabei bis auf höchstens 10^{-4} Torr an. (Din Sauerstoffdruckmessung stellt selbstverständlich nur eine qualitative Angabe der auf der Kupferschicht adsorbierten Gasmenge dar. In diesem Sinne haben auch

---

[15] R. Grigorovici, N. Croitoru und A. Devenyi, *Studii şi Cercetări de Fizică, Acad. R.P.R.*, **11**, 897 (1960).

die weiter unten angegebenen, die Abhängigkeit der Hallspannungsänderung vom Sauerstoffdruck darstellenden Kurven einen qualitativen Charakter.) Die Adsorptionsversuche wurden bei Schichttemperaturen von 200 und 77°K ausgeführt.

6. Unter Anwendung der Fehlerrechnung wurde der Mittelwert der Hallspannung der reinen und der mit verschiedenen Mengen Sauerstoff bedeckten Schicht mit einer Genauigkeit von 3.10^{-7} Volt bestimmt. Hieraus sowie aus den betreffenden Widerstandswerten wurden die relativen Änderungen der Hallspannung und des elektrischen Widerstandes der Schicht für die verschiedenen Phasen der Sauerstoffbedeckung abgeleitet.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Aus den Versuchen ergab sich als hauptsächlichstes Resultat die Abnahme des Absolutwertes der Hallspannung der Kupferschichten bei der Sauerstoffchemisorption. Unabhängig von der Temperatur, bei der die Chemisorption untersucht wurde (200°K und 77°K), und im Dickenintervall 50...120 Å unabhängig von der Schichtdicke wurde immer nur eine *Abnahme der Hallspannung* beobachtet. Gleichzeitig mit der Hallspannungsabnahme trat jedesmal eine *Zunahme des elektrischen Schichtwiderstandes* auf.

In Abbildung 7 ist die relative Änderung der Hallspannung in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck für die Chemisorption bei 200°K und 77°K dargestellt, wobei die Schichtdicke 55 bzw. 65 Å betrug. Wie zu ersehen ist, weisen die Kurven zuerst eine ungefähre Konstanz der Hallspannung auf, danach eine plötzliche Abnahme und schließlich eine Sättigung. Der Verlauf beider Kurven ist ungefähr gleich, jedoch ist der Einfluß der Chemisorption bei 77°K bedeutend größer.

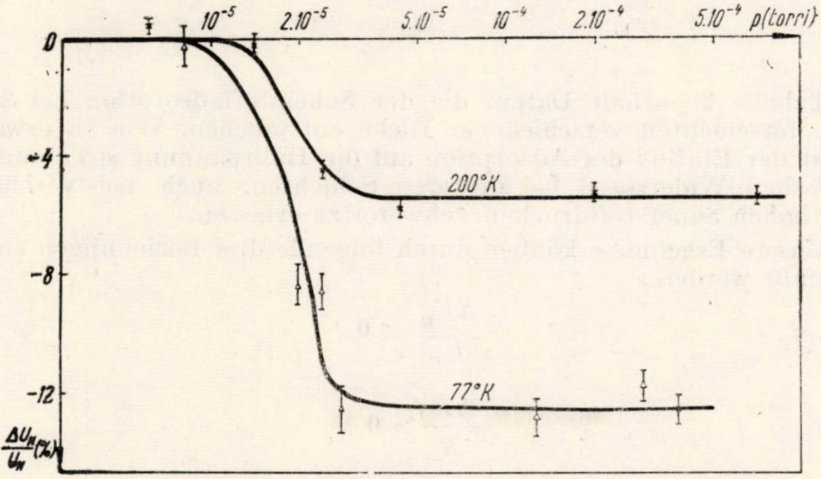


Abb. 7 — Relative Änderung der Hallspannung in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck, bei 200°K und 77°K.

Die Korrelation zwischen Hallspannungs- und Widerstandsänderung bei der Sauerstoffchemisorption geht aus Tabellen 1 und 2 hervor. Wie ersichtlich, ist die relative Hallspannung kleiner als die des Widerstandes Bei 77°K sind beide relativen Änderungen größer als bei 200°K. Dies kann aus Tabelle 1 abgelesen werden, in der Ergebnisse eingetragen sind, die sich auf die Adsorption bei 200°K und 77°K an Schichten gleicher Dicke (60 Å) für ungefähr gleiche Sauerstoffdrucke beziehen.

Tabelle 1

Sauerstoffchemisorption an Kupferschichten gleicher Dicke (60 Å) bei verschiedenen Temperaturen

200°K			77°K		
p (Torr)	$\frac{\Delta U_H}{U_H}$, %	$\frac{\Delta R}{R}$, %	p (Torr)	$\frac{\Delta U_H}{U_H}$, %	$\frac{\Delta R}{R}$, %
$1{,}4 \cdot 10^{-6}$	$-1{,}7 \pm 0{,}3$	3,4	$1 \cdot 10^{-6}$	$-5{,}7 \pm 0{,}5$	18,8
$7{,}0 \cdot 10^{-6}$	$-5{,}0 \pm 0{,}3$	13,2	$6 \cdot 10^{-6}$	$-7{,}4 \pm 0{,}6$	24,6
$2{,}7 \cdot 10^{-5}$	$-5{,}3 \pm 0{,}3$	17,4	$3 \cdot 10^{-5}$	$-10{,}0 \pm 0{,}6$	34,8

Tabelle 2

Sauerstoffchemisorption an Kupferschichten verschiedener Dicke bei 200°K (Sättigungswerte)

d (Å)	$\frac{\Delta U_H}{U_H}$, %	$\frac{\Delta R}{R}$, %
65	$-7{,}4 \pm 0{,}3$	19,9
115	$-3{,}8 \pm 0{,}3$	8,6

Tabelle 2 enthält Daten, die der Sauerstoffadsorption bei 200°K an Kupferschichten verschiedener Dicke entsprechen. Wie zu erwarten war, ist der Einfluß der Adsorption auf die Hallspannung sowie auf den elektrischen Widerstand bei dickeren Schichten, auch bei verhältnismäßig hohen Sauerstoffdrucken, schwerer zu erfassen.

Unsere Ergebnisse können durch folgende drei Beziehungen zusammengefaßt werden :

$$\frac{\Delta U_H}{U_H} < 0 \tag{I}$$

$$\frac{\Delta R}{R} > 0 \tag{II}$$

und

$$\left| \frac{\Delta U_H}{U_H} \right| < \left| \frac{\Delta R}{R} \right| \tag{III}$$

Die Ungleichung (I) widerspricht dem von Hansen und Littmann[8] allerdings nur qualitativ angegebenen Resultat, demzufolge eine Vergrößerung des Absolutwertes der Hallspannung der Kupferschichten bei der Sauerstoffchemisorption auftreten würde. Aus diesem Grunde unternahmen wir einen weiteren Versuch, wobei wir danach trachteten, die Arbeitsbedingungen dieser Autoren, in dem Maße als sie uns bekannt waren, nach Möglichkeit zu verwirklichen. In diesem Sinne führten wir einen Versuch aus, bei dem sowohl das Aufdampfen der Schicht als auch die Sauerstoffadsorption bei Zimmertemperatur stattfanden und die Schichtdicke ungefähr 120 Å betrug. Jedoch auch in diesem Falle fanden wir nur eine Abnahme des Absolutwertes der Hallspannung bei gleichzeitiger Zunahme des elektrischen Widerstandes.

Wie bereits in der Einleitung gezeigt wurde, stellte man zur Deutung der Änderungen des elektrischen Widerstandes und der Hallspannung verschiedene Hypothesen auf, wobei die meist besprochenen die Hypothese der Änderung der Elektronendichte und die der Schichtdickenabnahme sind. Im folgenden soll gezeigt werden, daß unsere Ergebnisse (I), (II) und (III) nicht durch die Hypothese der Änderung der Elektronendichte, dagegen aber auf Grund der Schichtdickenabnahme erklärt werden können, wenn zusätzlich eine die Dickenabhängigkeit der Hallspannung sehr dünner Schichten betreffende Annahme gemacht wird.

Theoretische Untersuchungen von Sondheimer [16] und Fuchs [17] über die Weglängeneffekte an dünnen Schichten ergaben bekanntlich, daß elektrischer Widerstand und Hallkoeffizient dünner Schichten größer sind als die des massiven Metalls, und daß diese beiden Größen bei fortschreitender Schichtdickenabnahme weiter anwachsen. Wenn das Verhältnis zwischen Schichtdicke d und mittlerer freier Weglänge l_0 viel kleiner ist als 1, dann können Hallkoeffizient R_H und spezifischer Widerstand ρ der dünnen Metallschicht durch die Näherungsformeln von Sondheimer [16] bzw. Fuchs [17, 18] ausgedrückt werden:

$$R_{\mathrm{H}} = \frac{4}{3}\, R_{\mathrm{H}\infty} \cdot \frac{l_0}{d\left(\ln \frac{l_0}{d}\right)^2} = \frac{4 l_0}{3 n \cdot e} \cdot \frac{1}{d \cdot \left(\ln \frac{l_0}{d}\right)^2} \tag{1}$$

und

$$\rho = \frac{4}{3} \cdot \rho_\infty \cdot \frac{l_0}{d\left(\ln \frac{l_0}{d}\right)} = \frac{4 l_0}{3 \cdot n \cdot e \cdot \mu} \cdot \frac{1}{d \cdot \ln \frac{l_0}{d}} \tag{2}$$

Hier bedeuten n, e und μ bzw. Dichte, Ladung und Beweglichkeit der Elektronen, und $R_{\mathrm{H}\infty}$ und ρ_∞ den Hallkoeffizient bzw. spezifischen Widerstand des massiven Metalls. Es folgt also für die Hallspannung und den Widerstand der Schicht:

---

[16] E. A. SONDHEIMER, *Adv. Phys.*, **1**, 1 (1952).

[17] R. FUCHS, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **34**, 100 (1938).

[18] J. L. OLSEN, „Electron transport in metals", John Wiley and Sons, New York-London, 1962, S. 83.

$$U_{\mathrm{H}} = R_{\mathrm{H}} \cdot \frac{I \cdot B}{d} = \frac{4 \cdot I \cdot B \cdot l_0}{3 \cdot e \cdot n} \cdot \frac{1}{d^2 \cdot \left(\ln \frac{l_0}{d}\right)^2} = A_1 \cdot \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{d^2 \left(\ln \frac{l_0}{d}\right)^2} \tag{3}$$

$$R = \frac{\rho \cdot L}{a \cdot d} = \frac{4 l_0 L}{3a \cdot e \cdot n \cdot \mu} \cdot \frac{1}{d^2 \cdot \ln \frac{l_0}{d}} = A_2 \cdot \frac{1}{\mu} \cdot \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{d^2 \cdot \ln \frac{l_0}{d}}, \tag{4}$$

wobei L und a Länge und Breite der Schicht, A_1 und A_2 Konstanten sind. Wie aus Formeln (3) und (4) ersichtlich, würde eine eventuelle negative, durch die Chemisorption hervorgerufene Änderung der Elektronendichte (für das System O_2/Cu kann diese Änderung nur negativ sein) zu einer Vergrößerung sowohl des elektrischen Widerstandes als auch der Hallspannung und zu gleichgroßen relativen Änderungen dieser beiden Größen führen:

$$\left(\frac{\Delta U_{\mathrm{H}}}{U_{\mathrm{H}}}\right)_{d=\mathrm{konst}} = \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\substack{d=\mathrm{konst} \\ \mu=\mathrm{konst}}} = -\frac{\Delta n}{n} = \frac{|\Delta n|}{n} > 0. \tag{5}$$

Dies widerspricht jedoch unseren Ergebnissen (I) und (III).

Eine eventuelle Abnahme der Schichtdicke würde andrerseits die relativen Änderungen:

$$\left(\frac{\Delta U_{\mathrm{H}}}{U_{\mathrm{H}}}\right)_{n=\mathrm{konst}} = -2 \cdot \left(1 - \frac{1}{\ln \frac{l_0}{d}}\right) \cdot \frac{\Delta d}{d} = 2 \cdot \left(1 - \frac{1}{\ln \frac{l_0}{d}}\right) \cdot \frac{|\Delta d|}{d} \tag{6}$$

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\substack{n=\mathrm{konst} \\ \mu=\mathrm{konst}}} = -\left(2 - \frac{1}{\ln \frac{l_0}{d}}\right) \cdot \frac{\Delta d}{d} = \left(2 - \frac{1}{\ln \frac{l_0}{d}}\right) \cdot \frac{|\Delta d|}{d} \tag{7}$$

hervorrufen. Im Gültigkeitsbereich der Formeln (1) und (2) sind die Klammern in (6) und (7) sicher positiv, so daß erneut die Ungleichung (I) nicht befriedigt ist. Es muß jedoch betont werden, daß zwar die aus der Literatur bekannten experimentellen Daten die theoretischen Formeln für die Dickenabhängigkeit des Widerstandes dünner Schichten befriedigend bestätigen, daß dieses aber für den Halleffekt nur teilweise zutrifft und bei sehr dünnen Schichten bedeutende Abweichungen von der Theorie beobachtet wurden. Versuche, in denen die Schichtdickenabhängigkeit des Hallkoeffizienten (oder der Hallspannung) dünner Metallschichten bis zu genügend geringen Schichtdicken hinab verfolgt wurden, liegen leider nur in geringer Zahl vor. Sie ergaben jedoch, daß im Falle dünner Kalium-,[19] Nickel-[20] und Wismutschichten,[21] bei Abnahme der Schichtdicke unter den Wert der mittleren freien Weglänge, der Absolutwert des Hallkoeffizienten zuerst tatsächlich anwächst, dann aber — im Gegensatz zur Theorie — bei sehr geringen Dicken stark sinkt, so daß die $R_H = f(d)$-Kurve ein scharfes Maximum aufweist (siehe Abb. 8). Dieses Maximum befindet sich z.B. im Falle der Kaliumschichten bei ungefähr **50 Å**. Würde nun in irgendeiner Weise die Schichtdicke einer K-, Ni- oder Bi -Schicht verringert, dann mußte sich diese Schichtdickenabnahme entweder durch eine Zunahme oder durch eine Abnahme des Hallkoeffizienten bemerkbar machen, je nachdem ob im Dickenbereich 1 oder 2 der Kurve $R_H = f(d)$ gearbeitet wird. Leider liegen keine Untersuchungen über die Schichtdickenabhängigkeit des Halleffekts an sehr dünnen Kupferschichten vor. Nimmt man jedoch an, daß die unter unseren Versuchsbedingungen hergestellten Kupferschichten ein solches Verhalten aufweisen und daß sie im Dickenbereich 2 liegen, dann folgt hieraus, daß die von uns beobachtete negative Änderung der Hallspannung bei der Sauerstoffchemisorption auf Grund der Hypothese der Schichtdickenabnahme gedeutet werden könnte. Selbstverständlich müßte man, um sicher zu gehen, eine systematische Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit des Halleffekts dünner Kupferschichten vornehmen, um nachzuprüfen, ob ein Maximum tatsächlich auftritt. Die von uns aufgestellte Hypothese könnte vielleicht auch zur Deutung der Beziehung (III) beitragen.

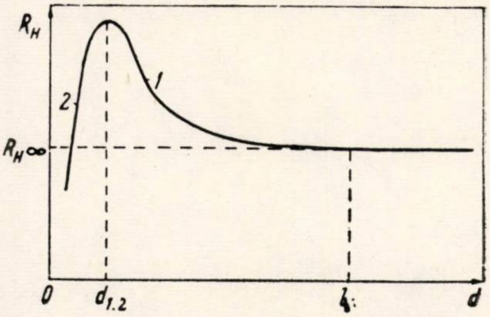


Abb. 8 — Schematischer Verlauf der Dickenabhängigkeit des Hallkoeffizienten dünner Kalium-, Nickel- und Wismutschichten.

---

[19] W. Cirkler, *Z. Physik*, **147**, 481 (1957).

[20] A. Colombani und G. Goureaux, „Structure and Properties of thin Films", John Wiley, New York, 1959, S. 393.

[21] A. Colombani und P. Huet, „Structure and Properties of thin Films", John Wiley, New York, 1959, S. 253.

wobei nur in geringer Zahl von [illegible] gezeigt, daß im [illegible] Kathern [illegible] der Abnahme der Schichtdicke [illegible] den [illegible] der [illegible] [illegible] zur [illegible] der gelb [illegible] [illegible] Maximum [illegible] Maximum [illegible] Weise die Schichtdicke [illegible] oder [illegible] Schichtdickenabnahme [illegible] durch eine Zerstäubung oder [illegible] bemerkbar machen, [illegible]

Fig. [illegible] Kurve [illegible] [illegible] Wert [illegible]

[illegible] oder 2 der Kurve [illegible] gemäß [illegible] über die Schichtdickenabhängigkeit der [illegible] Kupferschichten [illegible] Verhalten [illegible] Kurve 2 [illegible], daß die von uns beobachtete [illegible] bei den [illegible] Hypothese [illegible] Untersuchung der [illegible] Kupferschichten [illegible] Maximum [illegible] mit [illegible] (III) [illegible].

[illegible] Z. Physik [illegible] (19[illegible]).

[illegible]

[illegible]

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1267—1277 (1966)

THE EFFECT OF OXYGEN CHEMISORPTION ON THE TEMPERATURE COEFFICIENT OF THE ELECTRIC RESISTANCE OF THIN SILVER FILMS

I. G. MURGULESCU and N. I. IONESCU

Institute of Physical Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania, Bucharest

Received June 23, 1966

The chemisorption of oxygen on thin silver films obtained through evaporation in very high vaccum, leads to a decrease in the temperature coefficient of the metal's electric resistance, a phenomenon which can be explained by the hypothesis of the films decrease in thickness. The experiments of oxygen chemisorption at the temperatures of 273°K and 77°K on one and the same film, have enforced the hypothesis of the loss of the metallic character of the marginal layer and have allowed the setting forth of the hypothesis of a simultaneous action of the electronic and geometric agent (the decrease in thickness) with a view to explain the metal's electric resistance increase.

The calculation effected, by means of an approximate formula as well as of an accurate one have shown that the first layer of superficial silver atoms has been involved in the bond with the chemisorbed oxygen.

In a previous paper [1] we have shown that the chemisorption of oxygen on thin silver films obtained through evaporation in very high vacuum, leads to an increase in the metal's electric resistance.

In the present paper we meant to study the influence of oxygen chemisorption on the electric resistance's temperature coefficient of thin silver films.

EXPERIMENTAL

The same outfit and working method as described in our previous paper,[1] mentioned above, have been used. The degassing has been achieved at a temperature of 400—410°. The evaporation of the silver has taken place at a 5×10^{-9} to 1×10^{-8} mm Hg pressure. The pressure increase at the heating of the film reached 7×10^{-8} mm Hg. The film's thickness has been of about 60 Å.

---

[1] I. G. Murgulescu and N. I. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1041 (1966).

The determination of the electric resistance's temperature coefficient α has been made after a method described by Suhrmann, Heras, de Heras and Wedler,[2] its value being calculated by the relationship:

$$\alpha = \frac{1}{R_{77}} \cdot \frac{R_{273} - R_{77}}{196} \tag{1}$$

in which R_{273} and R_{77} are the film's resistances at the 273°K and 77°K temperatures.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The experiments performed in order to determine the changes in the electric resistance's temperature coefficient of thin silver films, have all shown that, as a consequence of oxygen chemisorption this assumes a lower value than that corresponding to a clean film, as shown in table 1.

Table 1

Thickness of the layer in Å	Gas pressure mm Hg	$R_{0_{77}}$ Ω	$R_{0_{273}}$ Ω	$R_{77}(O_2)$ Ω	$R_{273}(O_2)$ Ω	$\frac{\Delta R}{R_0}$ at 77°K·10^3	$\alpha_0 \cdot 10^3$ degree^{-1}	$\alpha_1 \cdot 10^3$ degree^{-1}
1	2	3	4	5	6	7	8	9
41	1.10^{-4}	15.202	19.445	16.933	21.252	113.9	1.424	1.301
46	5.10^{-4}	16.827	22.382	18.867	24.726	121.2	1.684	1.584
52	5.10^{-4}	16.694	21.462	18.639	23.485	116.5	1.457	1.346
56	4.10^{-5}	17.651	25.111	18.597	26.053	53.6	2.156	2.045
58	6.10^{-4}	11.034	14.211	12.198	15.452	105.5	1.464	1.361
65	2.10^{-5}	16.322	20.841	17.673	22.534	82.8	1.413	1.351

R_0 is the resistance of the film before adsorption, $R(O_2)$ after the admission of oxygen, α_0 and α_1 the temperature coefficients of the electric resistance before and after the chemisorption of the oxygen.

A similar behaviour has been observed for the nickel-oxygen system.[2]

The problem of the resistance's temperature coefficient decrease is indissolubly linked to the problem of the thin metallic films' electric resistance variation within the gas chemisorption process, which is still an open problem. Up to now three hypotheses have been put forward to explain the observed resistance increase:

1. — The decrease in number of the metal's conductivity electrons yielded to the adsorbed gas[3] for the forming of a chemisorption bond.

---

[2] R. Suhrmann, J. M. Heras, L. V. de Heras and G. Wedler, *Z. Elektrochem.*, **68**, 990 (1964).

[3] R. Suhrmann and K. Schulz, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **1**, 69 (1954).

The electron's transfer can be partial in the case of the absorbant's polarization, or total, in the case of its ionization.[4]

2. — The decrease in thickness of the thin film with 1—2 rows of atoms due to the forming of a superficial complex between the metallic atoms and the adsorbed gas (the loss of the metallic character of the marginal layer).[5]

3. — The reduction of the electron's mobility occurring as a consequence of changing the mean free path or of the reflexion conditions at the films' surface.[6, 7]

The last two hypotheses have also been correlated [7] considering that the forming of a superficial combination brings about a decrease in the electrons' mobility, by the introduction of a number of supplementary defects into the network.

With a view to be able to verify the mentioned hypotheses regarding the decrease in the electric resistance temperature coefficient, we shall analyse the size effect on thin films.

It is well known that for thin metallic films :

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \frac{\rho_\infty}{\rho} = f(d/l) \tag{2}$$

in which σ_∞ and ρ_∞ represent the conductivity, respectively the specific resistance of the solid metal, σ and ρ the same magnitudes for the thin film, l the mean free path of the electrons in the solid metal and d the film's thickness.

It is admitted that all the electrons are reflected in a diffuse way by the film's surface, the function $f(d/l)$ can be exactly expressed by Fuch's complicated formula. But there also exist expressions of the function $f(d/l)$ approximating Fuchs's relationship with very small errors. For very thin films in which $d/l \leqslant 0.15$ or $d/l \leqslant 0.2$ one can very well use the relationship [8, 9] :

$$f(d/l = \frac{3}{4}\,\frac{d}{l}\left(\ln\frac{l}{d} + 0.4228\right) \tag{3}$$

And if one sets $0.4228 = \ln \beta$, then

$$f(d/l) = \frac{3}{4}\,\frac{d}{l}\ln \beta\,\frac{l}{d} \tag{4}$$

By introducing the relationship (4) into (2), the logarithmic differentiation of the equality (2) and taking into account the definition of the resistance's temperature coefficient, one obtains the well-known expression :

---

[4] Kölbel, E. Schöttle and H. Hammer, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), **46**, 88 (1965).

[5] W. M. H. Sachtler and G. J. H. Dorgelo, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), **25**, 69 (1960).

[6] O.A. Pancenko and Iu. G. Ptusinski, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. seria fizicheskaia*, **28**, 1466 (1964).

[7] H. Kölbel, E. Schöttle and H. Hammer, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), **47**, 183 (1965).

[8] H. Mayer, "Physik dünner Schichten", vol. 2, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H. Stuttgart, 1955, p. 216.

[9] G. Wedler and M. Fouad, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), **40**, 1 (1964).

$$\alpha = \frac{\alpha_\infty}{\ln \frac{\beta l}{d}} \tag{5}$$

After considering the relationship (5) it results that the decrease in the electric resistance's temperature coefficient of the silver films can be due only to a decrease in the thickness *d*. Indeed, in the size effect theory one considers that the mean free path of the electrons from the thin film is identic with that of the solid metal.

The decrease in thin film's thickness can be indirectly supported too, by other data resulting from the temperature dependence of the thin film's resistance increase as a result of the oxygen chemisorption.

To this end a new series of experiments on films of about 80 Å in thickness has been performed. The chemisorption of the oxygen took place at the temperature of 273°K. After the process ended, the non-adsorbed gaseous stage has been pumped and the temperature has been then lowered suddenly to 77°K. The non-adsorbed gas has been removed in order to avoid eventual ulterior adsorptions at low temperature.

The results obtained are listed in table 2.

Table 2

T °K	Pressure of the introduced gas mm Hg	R_0 Ω	R Ω	R Ω	$\frac{\Delta R}{R_3} \cdot 10^3$	$\frac{\Delta R_{273}}{\Delta R_{77}}$	$\frac{\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{273}}{\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{77}}$
1	2	3	4	5	6	7	8
273	9×10^{-4}	15.553	1.020	16.573	61.5	1.276	1.128
77		13.853	0.799	14.652	54.5		
273	3×10^{-4}	14.752	0.880	15.632	56.3	1.277	1.060
77		12.292	0.689	12.981	53.1		
273	2×10^{-4}	14.808	0.858	15.666	54.8	1.256	1.059
77		12.525	0.683	13.208	51.7		
273	1×10^{-4}	17.056	0.876	17.932	48.8	1.401	1.086
77		13.277	0.625	13.902	44.9		
273	3×10^{-3}	16.808	1.358	18.166	74.7	1.431	1.044
77		12.314	0.949	13.263	71.5		

In case that a decrease in the thickness or diminishing of the electron's number should take place, the value of the ratio $\frac{\Delta R}{R}$ must be independent of the temperature; if, on the other hand, the mobility decreases, then, according to Matthiesen's rule, the ΔR absolute increase in the resistance must be independent of the temperature. [10,11] As the extraneous atoms can participate in the thermic movement of the network, a small temperature coefficient of this quantity is to be expected.

The former conditions are equivalent, in the first two cases, to the relationship:

$$\frac{\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{273}}{\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{77}} = 1 \tag{6}$$

and in the last one to:

$$\frac{\Delta R_{273}}{\Delta R_{77}} = 1 \tag{7}$$

As it can be observed from table 2, columns 7 and 8, the results show that the value of the ratio $\frac{(\Delta R/R)_{273}}{(\Delta R/R)_{77}}$ is much closer to the unit than that of the ratio $\Delta R_{273}/\Delta R_{77}$ which speaks for the validity of the explanations given above, backing the hypothesis of the film's decrease in thickness.

Taking into account the fact that in the forming of the chemisorption bonds between oxygen and silver, which characterizes the superficial combination thus produced, owing to their partial ionic character, a participation of electrons from the metal is necessary, it seems very plausible to suppose that both possibilities take place simultaneously. By the participation, in a first approximation, of some electrons of the metal in the bond thus formed, these are no longer interested in the conduction process.

It must nevertheless not be considered compulsory that the electrons interested in the bond should be extracted from the metal. The forming of a chemisorptive bond may give birth to a trap of the silver's free electrons, which in turn produces a decrease in the conductivity.

This hypothesis is supported in the present case by the consideration of the experimental conditions.

When reaching the minimum resistance the silver film is completely crystallized, continuous, plane parallel and void of any marked imperfection. [1, 12] Therefore it can be considered as formed by n layers having each m atoms. The total number of atoms of the film is thus $No = mn$. Subsequently to the adsorption, a number ΔN of atoms of the superficial layers forms a superficial complex with the adsorbed gas. In this way

---

[10] R. Suhrmann, H. J. Busse and G. Wedler, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **47**, 1, (1965).

[11] G. Wedler and M. Fouad, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **40**, 12 (1964).

[12] R. Grigorovici, N. Croitoru, A. Devenyi, *Studii și Cercetări Fizică*, **11**, 897 (1960).

they lose their metallic character and the actual thickness of the layer decreases. The remaining number of atoms N_1 will be :

$$N_1 = N_0 - \Delta N \tag{8}$$

If a number p of layers is involved in this bond, then $\Delta N = pm$, and thus :

$$N_1 = nm - pm = m(n - p) \tag{9}$$

The ratio $\frac{N_0}{N_1}$ takes the value :

$$\frac{N_0}{N_1} = \frac{mn}{m(n - p)} = \frac{n}{n - p} \tag{10}$$

The ratio $\frac{N_0}{N_1}$ is also the ratio of the respective concentration of free electrons, as silver is a typical monovalent metal having electron conduction.

The thickness d of the film can be estimated in the same way, by making use of the same reasoning. If a is the network's constant, then $d_0 = na$. After the adsorption the actual thickness d_1 will be :

$$d_1 = d_0 - \delta \tag{11}$$

δ-being the decrease in thickness of the layer.

As a number p of layers is involved in the arising bond their thickness δ will be equal to pa and thus :

$$d_1 = na - pa = a(n - p) \tag{12}$$

The ratio $\frac{d_0}{d_1}$ becomes :

$$\frac{d_0}{d_1} = \frac{an}{a(n - p)} = \frac{n}{n - p} \tag{13}$$

By the relationship (10) and (13) it results that :

$$\frac{N_0}{N_1} = \frac{d_0}{d_1} \tag{14}$$

The relationship (14) shows that between the number of free electrons of the silver and the film thickness, both being considered before and after the oxygen adsorption, a relationship of proportionality exists, a fact which brings one more argument in favour of the hypothesis set forth.

We should mention the fact that the data in table 1 do not exclude the electronic factor.

As up to the present Sachtler and Dorgelo's hypothesis[5] is purely qualitative, we propose to estimate, starting from directly measurable quantities, the actual decrease in the film thickness as a result of the interaction between oxygen and silver.

We have, first of all, begun with an approximate estimation of this thickness. To this end we have started from the relationship (5) written for the clean film as well as for the gas covered one. The ratio $\frac{\alpha_0}{\alpha_1}$ has the value :

$$\frac{\alpha_0}{\alpha_1} = \frac{\ln \beta \frac{l}{d_1}}{\ln \beta \frac{l}{d_0}} \tag{15}$$

The relationship (11) can be written under the form :

$$d_1 = d_0 \left(1 - \frac{\delta}{d_0}\right) \tag{16}$$

and thus :

$$\frac{1}{d_1} = \frac{1}{d_0\left(1 - \frac{\delta}{d_0}\right)} = \frac{1}{d_0}\left(1 + \frac{\delta}{d_0}\right) \tag{17}$$

so that the relationship, by the use of formula (17), writes :

$$\frac{\alpha_0}{\alpha_1} = \frac{\ln \beta \frac{l}{d_0}\left(1 + \frac{\delta}{d_0}\right)}{\ln \beta \frac{l}{d_0}} = \frac{\ln \beta \frac{l}{d_0} + \ln\left(1 + \frac{\delta}{d_0}\right)}{\ln \beta \frac{l}{d_0}} =$$

$$= 1 + \frac{\ln\left(1 + \frac{\delta}{d_0}\right)}{\ln \beta \frac{l}{d_0}} \tag{18}$$

and as $\frac{\delta}{d_0}$ is a very small quantity, we can write :

$$\ln\left(1 + \frac{\delta}{d_0}\right) = \frac{\delta}{d_0} \tag{19}$$

finally :

$$\frac{\alpha_0}{\alpha_1} = 1 + \frac{\frac{\delta}{d_0}}{\ln \beta \frac{l}{d_0}} = 1 + \frac{\delta}{d_0 \ln \beta \frac{l}{d_0}} \tag{20}$$

From this (20) relationship one obtains:

$$\frac{\alpha_0 - \alpha_1}{\alpha_1} d_0 \ln \beta \frac{l}{d_0} = \delta \tag{21}$$

As all quantities of the right-hand side of relationship (21) are known, δ can be determined.

One can also very well use the simplified formula:

$$d_0 \cdot \frac{\alpha_0 - \alpha_1}{\alpha_1} = \delta \tag{22}$$

since $\ln \beta \frac{l}{d_0}$ does not noticeably differ from the unit (about 0.9).

The determination of the quantity δ by relationship (22), as shown in table 3, has been made based on the results of table 1, columns 8 and 9.

Table 3

d_0 Å	$\frac{\alpha_0 - \alpha_1}{\alpha_1}$	δ Å
1	2	3
41	0.0945	3.88
46	0.0631	2.90
52	0.0825	4.29
56	0.0543	3.04
58	0.0757	4.39
65	0.0459	2.99
mean:		3.58

As the network constant of silver is 4.0722 Å[13] the calculated thickness diminutions show that approximately the first layer of superficial silver atoms has been involved in the adsorbed oxygen.

But the diminution of the thickness can be determined by an exact formula. For this we have employed the resistance expression of a thin film suggested by Wedler and Fouad[11]

$$R = \rho \frac{F}{d} \tag{23}$$

in which R is the electric resistance of the thin film, ρ its specific resistance, and F a nondimensional factor which takes into consideration the geometrical aspect of the conductor, except for its thickness d.

By relationship (2) the expression (23) becomes:

$$R = \rho_\infty \frac{F}{f(d/l) \cdot d} \tag{24}$$

---

[13] E. A. Moelwyn-Hughes, "Physical Chemistry", 2nd revised edition, Pergamon Press, Oxford — London — New York — Paris, 1964, p. 644.

The specific resistance of a solid metal is given by:

$$\rho_\infty = \frac{\sqrt{2\mathrm{m}\,E_F}}{Ne^2\,l} \tag{25}$$

in which m represents the mass of the electron, e its charge, N the number of conductivity electrons/cm^3 and E_F the limit energy of Fermi's level.

The limit energy of Fermi's level is given by the relationship:

$$E_F = \frac{h^2}{8\,m}\left(\frac{3\,N}{\pi}\right)^{2/3} \tag{26}$$

By introducing the relationships (25) and (26) into (24)

$$R = \left(\frac{3}{8\,\pi}\right)^{1/3}\cdot\frac{h}{N^{2/3}\,e^2 l}\cdot\frac{F}{f(d/l)\,d} \tag{27}$$

As the magnitude

$$C = \left(\frac{3}{8\,\pi}\right)^{1/3}\cdot\frac{hF}{e^2} \tag{28}$$

is a constant for a given case, relationship (27) writes:

$$R = \frac{C}{f(d/l)\,N^{2/3}\,l\,d} \tag{29}$$

A relationship similar to (29) has been deduced by Wedler and Fouad [11] with the difference that the factor $f(d/l)$ was at the numerator.

By expression (4) one obtains:

$$R = \frac{C}{3/4 \ln \beta\,\dfrac{l}{d}\,N^{2/3}\,d^2} \tag{30}$$

which after use of relationship (5) becomes:

$$R = \frac{4C}{3}\cdot\frac{\alpha}{\alpha_\infty\,N^{2/3}\,d^2} \tag{31}$$

If the value 0 is assigned to all factors giving the resistance of the clean film and the value 1 to all those for the resistance of the film with the adsorbed gas, then the ratio R_1/R_0 will be

$$\frac{R_1}{R_0} = \frac{\dfrac{4C}{3}\cdot\dfrac{\alpha_1}{\alpha_\infty\,N_1^{2/3}\,d_1^2}}{\dfrac{4C}{3}\cdot\dfrac{\alpha_0}{\alpha_\infty\,N_0^{2/3}\,d_0^2}} = \frac{\alpha_1}{\alpha_0}\cdot\left(\frac{N_0}{N_1}\right)^{2/3}\cdot\left(\frac{d_0}{d_1}\right)^2 \tag{32}$$

and taking into account the expression (14), the relationship (32) becomes:

$$\frac{R_1}{R_0} = \frac{\alpha_1}{\alpha_0}\cdot\left(\frac{d_0}{d_1}\right)^{8/3} \tag{33}$$

and whence

$$\frac{d_0}{d_1}=\left(\frac{\alpha_0}{\alpha_1}\cdot\frac{R_1}{R_0}\right)^{3/8} \tag{34}$$

The relationship (34) shows that the ratio of the thin film's thickness before and after adsorption depends on the film's resistance and on the temperature coefficients of the resistance, both considered in the two cases : clean film and covered film.

The estimation of the ratio d_0/d_1 determined by relationship (34) and synthesized in table 4 has been achieved by the results listed in table 1, columns 3, 5, 8, 9.

Table 4

Thickness of the layer Å	$\frac{d_0}{d_1}$	d_1 Å	δ Å
1	2	3	4
41	1.076	38.01	2.99
46	1.068	43.07	2.93
52	1.074	48.41	3.59
56	1.040	53.85	2.15
58	1.067	54.17	3.83
65	1.048	62.02	2.98
mean :			3.08

It is worth mentioning that the greatest film thickness namely 65 Å, complies with the condition $\frac{d}{1} \leqslant 0.15$. At 273°K the mean free path of the electrons in the silver is of 564 Å leading to a value of $\frac{d}{l} = 0.115$. As at 77° K, l is bigger than at 273°K, it results that the ratio d/l will be even smaller.

The decrease in actual thickness of the thin metallic films in the gas chemisorption process can be interpreted in two ways. If we consider the surface with a uniform activity, the adsorption takes place equally on its whole area, and the decrease in thickness affects the film uniformly. But if we consider the surface as scattered points having variable activities (which is nearer to reality), the adsorption takes place in concordance with the existence of these centers. The resulting decrease in thickness will be a mean of the contributions of each atom included in the superficial complex.

This silver-oxygen system has already been studied by Twigg,[14] Lyubarski,[15] Smith,[16] Bliznakov and Lazarov,[17] by the method of electric conductivity variation. Of these, Smith and Bliznakov and Lazarov have obtained the film by evaporation in vacuum, the others having the silver deposited chemically.

The explanation given by these authors to the mechanism which makes the resistance increase possible is very different. While Lyubarski[15] Bliznakov and Lazarov[17] admit a transfer of electrons from the silver, Twigg supposes that the resistance is due to the oxygen interposing between the contacts of the glass fibres of the carrier,[14] while Smith considers the recrystallization mechanism to be the determining factor.[16]

The distinction between these opinions and our conclusions arises most probably from the experimental conditions wholly different from ours, namely : in these first cases, chemical depositing and evaporation at a pressure of $10^{-5}-10^{-6}$ mm Hg[17] of the thin films, in the last one, thick films of 300–400 Å, temperatures from 200 to 300° and high pressures (100 mm Hg) of the admitted oxygen.

As a result of our experiments one can conclude that the chemisorption process of the oxygen on thin silver films leads to a decrease in the temperature coefficient of the metal's electric resistance. This phenomenon can be explained on the base of the film's decrease in thickness. The experiments on oxygen chemisorption at 273°K and 77°K on the one and the same film have confirmed the hypothesis of the loss of the metallic character of the marginal layer and have allowed to put forward the hypothesis of a simultaneous action of the electronic and geometric (decrease in thickness) factors in order to explain the increase in the metal's electric resistance. The calculations performed show that approximately the first layer of superficial silver atoms has been involved in the bond with the chemisorbed oxygen.

---

[14] G. H. TWIGG, *Trans. Farad. Soc.*, **42**, 657 (1964).
[15] G. D. LYUBARSKI, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, *seria khim.*, **1956**, 112.
[16] A. W. SMITH, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1465 (1964).
[17] G. BLIZNAKOV and D. LAZAROV, *Z. phys. Chem.* (*Leipzig*), **223**, 33 (1963).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1279—1283 (1966)

SYNTHÈSE ET DÉTERMINATION DE LA BASICITÉ DES HÉTÉROPOLYACIDES CÉRO—$H_5[Ce^{III}W_8O_{28}]$ ET CÉRIOCTOTUNGSTIQUES $H_4[Ce^{IV}W_8O_{28}]$

RALUCA RIPAN et IOAN TODORUŢ

Institut de Chimie de l'Académie, Filiale de Cluj

Reçu le 28 mai 1966

On a synthétisé les hétéropolyacides céro $-H_5[Ce^{III}W_8O_{28}]$ et cérioctotungstiques $H_4[Ce^{IV}W_8O_{28}]$ partant des sels d'ammonium respectifs,[1,2] en utilisant la méthode chromatographique avec cationite amberlite IR—120 forme H. Le rapport entre Ce : W obtenu par l'analyse chimique des solutions aqueuses des h.p. acides céro- et cérioctotungstiques est identique à celui des sels d'ammonium 1Ce : 8W.[1,2] La basicité des hétéropolyacides céro- et cérioctotungstiques a été déterminée par titrage conductométrique avec une solution d'hydroxyde de sodium 0,4 %, respectivement avec une solution d'acétate de thallium monovalent 1 %, et l'on a constaté qu'elle est cinq, respectivement quatre.

La méthode chromatographique pour la synthèse des hétéropolyacides, partant des solutions aqueuses de leurs sels, est utilisée, de plus en plus fréquemment, dans la chimie des hétéropolyélectrolytes.[3-6]

Dans le présent travail on a utilisé la méthode chromatographique pour la synthèse des hétéropolyacides céro- et cérioctotungstiques partant des solutions aqueuses des sels d'ammonium $(NH_4)_5[Ce^{III}W_8O_{28}] \cdot 16H_2O$,[1] respectivement $(NH_4)_4[Ce^{IV}W_8O_{28}] \cdot 18\,H_2O$.[7]

Nous n'avons pas réussi à obtenir les hétéropolyacides céro- et cérioctotungstiques à l'état cristallin, parce qu'ils se forment de produits de décomposition insolubles, éventuellement l'hydroxyde céreux, respectivement l'hydroxyde cérique et l'acide tungstique ; le comportement est semblable dans le cas de l'hétéropolyacide $H_8[Ce^{IV}(Mo_2O_7)_6]$.[7]

Deux ou trois jours après avoir été synthétisé, l'hétéropolyacide cérooctotungstique commence à se décomposer (la solution acide devient trouble). Cette décomposition est très accélérée si l'on utilise pour la synthèse un excès d'amberlite IR—120 forme H et si le temps de contact entre l'amberlite IR—120 forme H et la solution aqueuse des sels d'ammonium $(NH_4)_5[Ce^{III}W_8O_{28}]\cdot 16\,H_2O$ est prolongé.

---

[1] R. Ripan et I. Todoruţ, *Rockniki Chemii Ann. Soc. Chim. Polonorum*, **1964**, 1787.

[2] R. Ripan et I. Todoruţ, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 691 (1966).

[3] L. C. W. Baker, G. H. Gallagher et T. P. McCutcheon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2493 (1953).

[4] L. C. W. Baker et T. P. Mc Cutcheon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4503 (1956).

[5] Z. F. Ihakova et S. A. Gavrilova, *Zhur. neorg. Khim.*, **3**, 1370 (1958).

[6] E. Matiyevici et M. Kerker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5560 (1959).

[7] I. F. Skarovskhi, *Ukrain. khim. Zhur.*, **29**, 356 (1963).

L'hétéropolyacide cérioctotungstique est beaucoup plus stable que l'hétéropolyacide cérooctotungstique ; il ne commence à se décomposer qu'au bout de 4 à 5 mois (la solution acide se trouble).

L'analyse chimique des solutions des hétéropolyacides céro- et cérioctotungstiques montre que le rapport entre Ce : W est égal à 1 : 8, rapport que nous avons trouvé aussi dans le cas des analyses des hétéropolysels des classes suivantes : octotungstocérites $Me^I_5[Ce^{III}W_8O_{28}]\cdot xH_2O$ et octotungstocérates $Me^I_4[Ce^{IV}W_8O_{28}]\cdot xH_2O$[2] où Me^I peut être : Na^+, NH_4^+, K^+, Rb^+ et Cs^+.

La basicité des hétéropolyacides céro- et cérioctotungstiques a été déterminée par titrage conductométrique.

Le titrage conductométrique des hétéropolyacides céro- et cérioctotungstiques obtenus en solution par la méthode chromatographique, aussi bien avec une solution d'hydroxyde de sodium 0,4% qu'avec une solution d'acétate de thallium 1% monovalent, permet de conclure que l'hétéropolyacide cérooctotungstique a la basicité cinq, donc la formule $H_5[Ce^{III}W_8O_{28}]$ et l'hétéropolyacide cérioctotungstique la basicité quatre, donc la formule : $H_4[Ce^{IV}W_8O_{28}]$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

a. Synthèse, analyse et détermination conductométrique de la basicité de l'hétéropolyacide cérooctotungstique $H_5[Ce^{III}W_8O_{28}]$.

On a préparé une solution aqueuse 1,3 % du sel $(NH_4)_5[Ce^{III}W_8O_{28}]\cdot 16\,H_2O$ dans laquelle on a mis 0,7 g d'amberlite IR—130 forme H et on a agité le contenu pendant 15 minutes ; après, on a séparé la solution de l'amberlite IR—120 en filtrant. Pendant le temps de contact du cationite amberlite IR-130 forme H avec la solution aqueuse du sel d'ammonium $(NH_4)_5[Ce^{III}W_8O_{28}]\cdot xH_2O$, il se produit un échange ionique entre l'ammonium (NH_4^+) du sel et l'hydrogène (H^+) du cationite amberlite IR—120 forme H.

L'échange entre l'ion d'hydrogène (H^+) de l'amberlite IR—120 forme H et l'ion d'ammonium (NH_4^+) de la solution aqueuse du sel $(NH_4)_5[Ce^{III}W_8O_{28}].16\,H_2O$ a été quantitatif, parce que la solution aqueuse ne donne plus la réaction pour l'ammonium (NH_4^+) avec le réactif Nessler.

La valeur du pH de la solution aqueuse du sel d'ammonium $(NH_4)_5[Ce^{III}W_8O_{28}].16H_2O$, avant l'échange ionique, était de 6,7 et après l'échange ionique elle baisse à 1,5.

L'analyse chimique quantitative de la solution acide, obtenue après l'échange ionique, montre que le rapport entre Ce : W est égal à 1 : 8, rapport que nous avons trouvé également dans le cas des analyses des hétéropolysels de la classe des octotungstocérites [1] $Me^I_5[Ce^{III}W_8O_{28}].xH_2O$, où Me^I peut être : Na^+, NH_4^+, K^+, Rb^+ et Cs^+.

De la solution acide, de couleur orange, on a prélevé des échantillons de 10 ml qu'on a titré conductométriquement avec une solution 0,4 % d'hydroxyde de sodium, respectivement avec une solution d'acétate de thallium monovalent 1 %. Dans le cas du titrage conductométrique de l'hétéropolyacide cérooctotungstique avec une solution d'acétate de thallium monovalent 1 % on obtient un précipité volumineux jaune orange.

Sur la figure 1 on représente graphiquement la variation de la résistance électrique (*R*) de la solution de l'hétéropolyacide cérooctotungstique, par rapport au nombre de ml de solution d'hydroxyde de sodium ajouté, ayant $T_{NaOH} = 0,0040$.

En ajoutant de petites quantités de solution d'hydroxyde de sodium, la résistance électrique de l'hétéropolyacide croît beaucoup jusqu'au point d'équivalence, puis elle commence à décroître en proportion directe avec la quantité d'hydroxyde de sodium ajoutée.

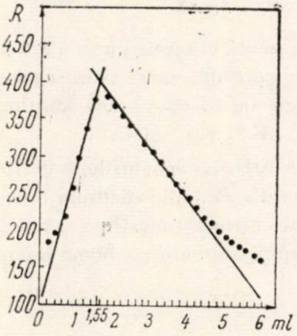


Fig. 1

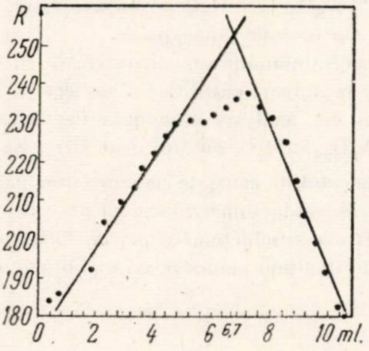


Fig. 2

Sur la figure 2, on reproduit le graphique de variation de la résistance électrique (*R*) de l'hétéropolyacide cérooctotungstique par rapport au nombre de ml de solution d'acétate de thallium monovalent ajouté, ayant $T_{Tl^+} = 0,008304$.

Sur la base des deux représentations graphiques, on a calculé la basicité cinq pour l'hétéropolyacide cérooctotungstique (voir tableaux 1 et 2).

Tableau 1

Titrage conductométrique de l'hétéropolyacide cérooctotungstique avec NaOH

Nombre d'épreuves	$H_5[Ce^{III}W_8O_{28}]$ pris pour le titrage (ml)	Titre $[Ce^{III}W_8O_{28}]H_5$ (g/ml)	Quantité du NaOH engagée par $[Ce^{III}W_8O_{28}]H_5$		Basicité
			Calculée	*Trouvée*	
1	10				
2	10				
3	10	0,0112845	0,00628	0,00620	5
4	10				
5	10				

Tableau 2

Titrage conductométrique de l'hétéropolyacide cérooctotungstique avec $CH_3-COOTl$

Nombre d'épreuves	$H_5[Ce^{III}W_8O_{28}]$ pris pour le titrage (ml)	Titre $[Ce^{III}W_8O_{28}]^{5-}$	Quantité de Tl^+ du $CH_3-COOTl$ engagée par $[Ce^{III}W_8O_{28}]^{5-}$		Basicité
			Calculée	*Trouvée*	
1	10				
2	10				
3	10	0,011257	0,05576	0,05564	5
4	10				
5	10				

En se basant sur l'analyse chimique et sur la détermination de la basicité par titrage conductométrique, on a attribué à l'hétéropolyacide cérooctotungstique la formule suivante : $H_5[Ce^{III}W_8O_{28}]$.

b. Synthèse, analyse et détermination conductométrique de la basicité de l'hétéropolyacide cérioctotungstique $H_4[Ce^{IV}W_8O_{28}]$.

On a étudié de la même manière la solution aqueuse 1 % du sel d'ammonium $(NH_4)_4[Ce^{IV}W_8O_{28}] \cdot 18\ H_2O$ et on a obtenu, en solution aqueuse, l'hétéropolyacide cérioctotungstique de couleur jaune paille.

L'analyse chimique quantitative de la solution acide obtenue après l'échange ionique montre que le rapport entre Ce :W est égal à 1 : 8, rapport que nous avons également trouvé dans le cas des analyses chimiques des hétéropolysels de la classe des octotungstocérites[2], $Me^I_4[Ce^{IV}W_8O_{28}] \cdot xH_2O$, où Me^I peut être : Na^+, NH_4^+, K^+, Rb^+ et Cs^+.

De la solution acide de couleur jaune paille on a pris des échantillons de 10 ml chacun qu'on a titrés conductométriquement avec une solution d'acétate de thallium monovalent 1 %. Lors du titrage conductométrique de l'hétéropolyacide cérioctotungstique avec une solution d'acétate de thallium monovalent, on obtient un précipité volumineux blanc jaunâtre.

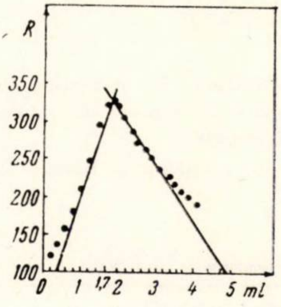


Fig. 3

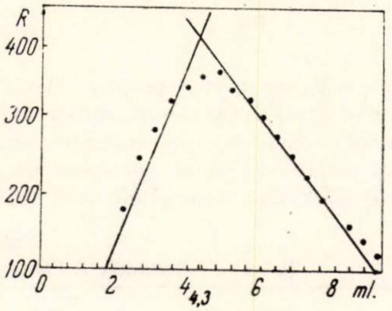


Fig. 4

Sur la figure 3 on a représenté graphiquement la variation de la résistance électrique (*R*) de la solution de l'hétéropolyacide cérioctotungstique, par rapport au nombre de ml de solution d'hydroxyde de sodium 0,4 % ajouté, ayant $T_{NaOH} = 0{,}0040$.

Sur la figure 4 on a reproduit le graphique de variation de la résistance électrique (*R*) de l'hétéropolyacide cérioctotungstique par rapport au nombre de ml de solution d'acétate de thallium monovalent 1 % ajouté, ayant $T_{Tl^+} = 0{,}008304$.

Tableau 3

Titrage conductométrique de l'hétéropolyacide cérioctotungstique avec NaOH

Nombre d'épreuves	$H_5[Ce^{IV}W_8O_{28}]$ pris pour le titrage (ml)	Titre $[Ce^{IV}W_8O_{28}]H_4$ (g/ml)	Quantité du NaOH engagée par $[Ce^{IV}W_8O_{28}]H_4$		Basicité
			Calculée	*Trouvée*	
1 2 3 4 5	10 10 10 10 10	0,0089010	0,00690	0,00680	4

Sur la base des résultats obtenus au titrage conductométrique on a calculé la basicité quatre pour l'hétéropolyacide cérioctotungstique (voir tableaux 3 et 4).

Tableau 4

Titrage conductométrique de l'hétéropolyacide cérioctotungstique avec $CH_3-COOTl$

Nombre d'épreuves	$H_5\,[Ce^{IV}\,W_8\,O_{28}]$ pris pour le titrage (ml)	Titre $[Ce^{IV}\,W_8\,O_{28}]^{4-}$ (g/ml)	Quantité de Tl^+ du $CH_3-COOTl$ engagée de $[Ce^{IV}W_8\,O_{28}]^{4-}$		Basicité
			Calculée	*Trouvée*	
1	10	0,0089063	0,03535	0,03570	4
2	10				
3	10				
4	10				
5	10				

Des analyses chimiques quantitatives et de la détermination de la basicité de l'hétéropolyacide cérioctotungstique par titrage conductométrique avec une solution d'hydroxyde de sodium, respectivement avec une solution d'acétate de thallium monovalent, nous avons déduit la formule suivante : $H_4[Ce^{IV}W_8O_{28}]$ pour l'hétéropolyacide cérioctotungstique.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1285—1289 (1966)

STUDIUM ÜBER GALLIUM. III

UNTERSUCHUNG DES SYSTEMS $GaCl_3-SiO_2-Na_2O$ IN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN

R. RIPAN, M. KULCSÁR-NOVÁKOVÁ und G. J. KULCSÁR

aus dem Chemischen Institut der Akademie der Sozialistischen Republik Rumänien, Cluj

Eingegangen am 31. März 1966

Mit Hilfe der konduktometrischen und potentiometrischen Methode hat man in wäßr. Medium die Titration des Galliumchlorids mit Natriumsilikat bzw. dessen Gemisches im Verhältnis von 2 : 1, 1 : 1, 2 : 3 und 1 : 2 mit Natriumhydroxid bzw. Salzsäure im pH-Bereich von 2 bis 11 durchgeführt und die Bildung der Verbindung, welche auf Grund der Analyse die empirische Formel $Ga_2O_3.2SiO_2.nH_2O$ hat, festgestellt.

Das System $Na_2O-Ga_2O_3-SiO_2$ wurde überwiegend im geschmolzenen Zustand untersucht. Goldschmidt und Mitarbeiter[1] haben die Verbindung $NaGaSi_3O_8$, $KGaSi_3O_8$ und ihre Analoge, die Germanium anstatt des Siliziums enthalten, in Schmelzen der entsprechenden Oxide festgestellt. Schulz und Mitarbeiter[2] haben die Eigenschaften der Gläser des Systems $Na_2O-Ga_2O_3-SiO_2$ untersucht. Im Rahmen eines Studiums über die mit Hilfe der hydrothermalen Methode hergestellten Aluminosilikate hat Barrer und Mitarbeiter[3] aus Gelen von Galliumhydroxid und Siliziumdioxid in Anwesenheit von einem großen Überschuß an NaOH bei 100° ein zeolithisches Gallosilikat vom Typ Thomsonit hergestellt. Selbin und Mason[4] ist es gelungen, Molekularsiebe mit Galliumgehalt der empirischen Formel $Na_2O.\ 1{,}00Ga_2O_3.\ 2{,}60SiO_2$ und $Na_2O,\ 1{,}02Ga_2O_3,\ 2{,}82SiO_2$ durch Fällung bei 70° aus der Lösung von Chlorgallat mit einer alkalischen Lösung von Metasilikat zu erhalten.

Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung des Systems $GaCl_3-Na_2SiO_3-H_2O$ mit Hilfe der konduktometrischen und potentiometrischen Methode wegen der Verfolgung der chemischen Prozesse, welche im pH-Intervall von 2 bis 11 verlaufen.

---

[1] J. R. Goldschmidt, *J. Geol.*, **58**, 518 (1950).

[2] M. M. Shults, N. V. Pechekhonova, A. I. Parfenov, V. S. Bobrov und A. A. Beljustin, „Tesisy dokladov soveshchania po khimii redkikh metallov", Izd-vo L.G.U., 1961, S. 40.

[3] R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude und W. M. Meier, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 195.

[4] J. Selbin und R. B. Mason, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **20**, 222 (1961).

EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Herstellung der Lösungen hat man $GaCl_3$ *p.a.* (Fluka) und $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ *pur crist.* (Riedel de Haën) verwendet. Die Konzentration der Galliumlösung hat man gravimetrisch durch Fällung mit 5,7-Dibrom-8-Oxychinolin bestimmt,[5] der Gehalt an SiO_2 der Natriumsilikatlösung wurde klassisch, durch Fällung von SiO_2 in sauerem Medium, ermittelt.

Die konduktometrischen und potentiometrischen Messungen wurden bei 25 ± 0,1° durchgeführt.

Zur ersten Orientierung hat man eine Reihe der Leitfähigkeitsmessungen im pH-Bereich von 2 bis 11 durchgeführt; man hat die wäßr. 0,1 m-Lösung $GaCl_3$ mit 0,5 m-Natriumsilikat titriert. Das Natriumsilikat wurde in Mengen von je 0,1 ml zugesetzt und nachher in jedem Falle die Lösung 10 min lang intensiv gerührt. Die Abbildung 1 enthält Kurven, die die Änderung von pH und der Leitfähigkeit der Lösung darstellen in Abhängigkeit von dem Verhältnis Si/Ga. Auf der Abszisse ist das Molverhältnis Si/Ga und auf der Ordinate die elektrische Leitfähigkeit ($\varkappa$), bzw. der pH-Wert der Lösung angegeben.

Im Laufe der Titration hat sich ein Gel gebildet, welches sich bei Molverhältnis Ga : Si = 1 : 1 und pH ~ 3 niedergeschlagen und erst bei pH ~ 10 aufzulösen begonnen hat.

Da bei der kontinuierlichen Titration der Lösung von pH = 2 bis pH = 10 die Möglichkeit der Passivierung des Niederschlages gegen das Auflösen erscheint, was die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen verfälschen könnte, hat man, um ein klares Bild zu erhalten, folgende drei Bestimmungsreihen vorgenommen.

In der ersten Reihe hat man Messungen unter isomolaren und isochoren Bedingungen durchgeführt; die Molsumme des Galliumchlorids und des Natriumsilikats entsprach der 0,01 m-Lösung. Für jede Bestimmung hat man ein Gemisch entsprechend dem Punkte am Diagramm hergestellt und die Messungen durchgeführt (Abbildung 2).

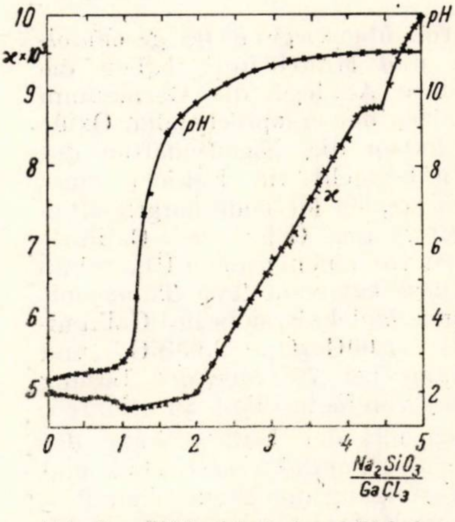


Abb. 1 — Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes vom Verhältnis Si/Ga.

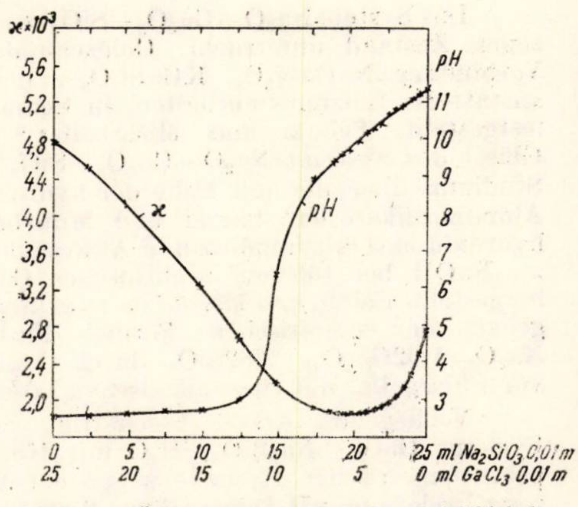


Abb. 2 — Änderung der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes in Abhängigkeit von dem Na_2SiO_3- und $GaCl_3$-Gehalt der isomolaren und isochoren Lösungen.

In der zweiten Versuchsreihe hat man die Proben für jede Bestimmung wie im vorigen Fall getrennt vorbereitet. Im ersten Teile dieser Serie war die Konzentration des Galliumchlorids konstant (10 ml 0,01 m-Lösung $GaCl_3$ im Gesamtvolumen von 20 ml) und man erhöhte die Menge 0,01 m $-Na_2SiO_3$ von 0 bis auf 10 ml, im zweiten Teil der Versuchsreihe wurde die Na_2SiO_3-Menge konstant gehalten (10 ml) und die $GaCl_3$-Menge stufenweise von 10 ml bis auf 0 vermindert (Abbildung 3).

---

[5] E. GASTINGER, Z. *analyt. Chem.*, **126**, 373 (1944).

Um sich über die Bildung von einer Verbindung mit dem Verhältnis Ga : Si = 1 :1 in wäßr. Lösung zu überzeugen, wurde eine Reihe potentiometrischer Titrationen durchgeführt.

Zuerst titrierte man 50 ml der 0,005 m-Lösung $GaCl_3$ mit 0,1 ml NaOH worauf mit 0,1 m$-$HCl rücktitriert wurde. Die graphische Darstellung ist in Abbildung 4 enthalten.

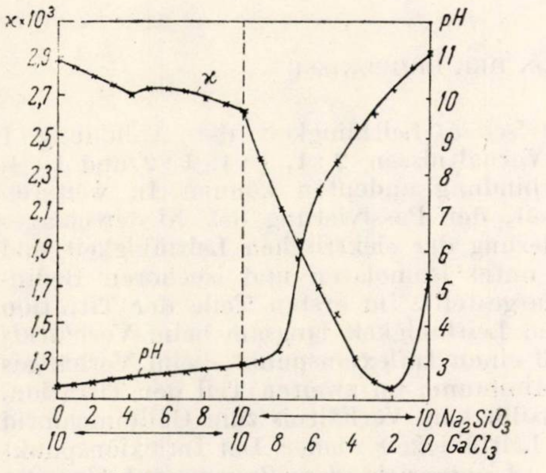


Abb. 3 — Änderung der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung.

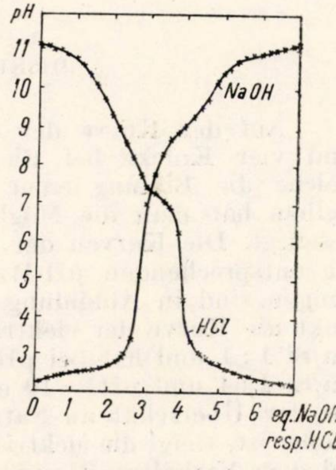


Abb. 4 — Potentiometrische Titration der Lösung von $GaCl_3$ mit NaOH und Rücktitration mit HCl.

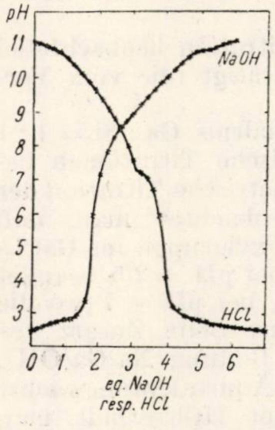


Abb. 5 — Potentiometrische Titration des Systems $GaCl_3$: Na_2SiO_3 = 2 :1.

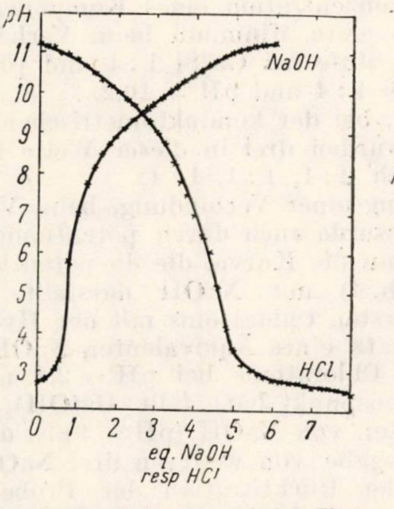


Abb. 6 — Potentiometrische Titration des Systems $GaCl_3$: Na_2SiO_3=1 : 1.

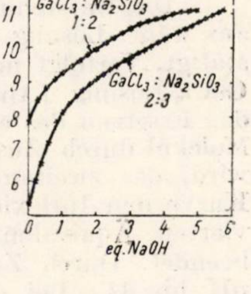


Abb. 7 — Potentiometrische Titration der Systeme $GaCl_3$: Na_2SiO_3=1 :2 und $GaCl_3$: Na_2SiO_3 = = 2 :3.

In weiteren vier Reihen wurde ein aus $GaCl_3-Na_2SiO_3$ gebildetes System mit 0,1 m-NaOH potentiometrisch titriert und mit 0,1 m-HCl rücktitriert, wo die $GaCl_3$-Konzentration beständig war (50 ml der 0,005 m-Lösung $GaCl_3$), das Verhältnis $GaCl_3 : Na_2SiO_3$ betrug aber 2 : 1 (Abb. 5), 1 : 1 (Abb.6), 2 : 3 und 1 : 2 (Abb.7).

Es wurde versucht, diese Verbindung herzustellen, indem man 0,5 g $GaCl_3$ in 50 ml Wasser löste, 0,807 g $Na_2SiO_3.9H_2O$ in 25 ml Wasser zusetzte nach starkem 2 Std. langem Rühren den weißen Niederschlag filtrierte, mit Wasser auswusch, bei 40° 8 Std. lang trocknete und analysierte. Analysenergebnis (Ga_2O_3 = 49,57 % und SiO_2 = 31,49 %) – $Ga_2O_3.2SiO_2.$ $.nH_2O$ entspricht dem Verhältnis Ga : Si = 1 : 1.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Auf der Kurve der elektrischen Leitfähigkeit der Abbildung 1 sind vier Knicke bei Ga : Si-Verhältnissen 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 4, welche die Bildung einer Verbindung andeuten können. In weiteren Reihen hat man die Möglichkeit, der Passivierung des Niederschlages beseitigt. Die Kurven der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit und die entsprechenden pH-Werte unter isomolaren und isochoren Bedingungen sind in Abbildung 2 dargestellt. Im ersten Teile der Titration sinkt die Kurve der elektrischen Leitfähigkeit langsam beim Verhältnis Ga/Si 1 : 1 und hat bei pH = 3 einen Inflexionspunkt, beim Verhältnis Ga/Si 1 : 4 und pH = 10 ein Minimum; im zweiten Teil der Titration, wo der Überschuß an Natriumsilikat im Verhältnis zum Galliumchlorid größer ist, steigt die elektrische Leitfähigkeit wieder. Der Inflexionspunkt bei dem Verhältnis Ga : Si = 1 : 1 entspricht dem Zusammenballen des Niederschlages (Abb. 1).

Wenn man den Verlauf der Leitfähigkeitskurve aus Abbildung 3 verfolgt (die Konzentration eines Komponenten ist konstant), verzeichnet man das erste Minimum beim Verhältnis Ga/Si 2,5 : 1 und bei pH = 2,6 eine Stufe bei Ga/Si 1 : 1 und pH = 2,9 und ein zweites Minimum bei Ga/Si 1 : 4 und pH = 10,2.

Von den vier, bei der konduktometrischen Titration beobachteten Stufen (Abb. 1), wurden drei in dieser Weise bestätigt (die vom Verhältnis Ga/Si gleich 2 : 1, 1 : 1, 1 : 4).

Die Entstehung einer Verbindung, beim Verhältnis Ga : Si = 1 : 1 aus wäßr. Lösung wurde auch durch potentiometrische Titrationen bestätigt. Verfolgt man die Kurve, die die potentiometrische Titration der $GaCl_3$-Lösung (Abb. 4) mit NaOH darstellt, beobachtet man, daß das Ersetzen des ersten Chloratoms mit der Hydroxylgruppe im $GaCl_3$-Molekül durch Zusatz eines Äquivalenten NaOH bei pH = 2,5 beendet wird, des zweiten Chloratoms bei pH = 2,8 und bei pH = 7 (wo die Kurve den Inflexionspunkt hat) fällt $Ga(OH)_3$ aus. Beim Zusatz des vierten Äquivalenten von NaOH (pH = 9) ist die Bildung $Na\,Ga(OH)_4$ beendet. Durch Zugabe von weiteren drei NaOH-Äquivalenten wächst pH bis 11. Bei der Rücktitration der Probe mit HCl erhält man eine ähnliche Kurve wie bei der ersten Titration, mit kleinen Abweichungen, die wahrscheinlich den verschiedenen Geschwindigkeiten der Bildung des Galliumhydroxydes bzw. des Natriumgallates auf einer Seite und der Zersetzung des Natriumgallates bzw. des Galliumhydroxydes auf anderer Seite zuzuschreiben sind. So bei der Rücktitration fängt die Zersetzung des Gallates bei pH = 7,5 und die Auflösung des Galliumhydroxydes bei pH = 4,5 an.

Der Verlauf der Kurve der Probe $GaCl_3 : Na_2SiO_3 = 2 : 1$ (Abb. 5) ist ähnlich mit dem aus Abbildung 4, die Knicke befinden sich ungefähr bei denselben pH-Werten, die Mengen der bei der Titration verbrauchten Äquivalente betragen die Hälfte der bei der Galliumchloridtitration verwendeten Mengen.

Falls das Verhältnis Ga : Si = 1 : 1 ist (Abb. 6) entsteht auf der Kurve keine Stufe, die ganze Galliummenge ist durch die Bildungsreaktion des Gallosilikates verbraucht, was von der Rücktitration der alkalischen Lösungen mit HCl bestätigt wird.

Die Kurven der potentiometrischen Titration, die sich auf die Verhältnisse $GaCl_3 : Na_2SiO_3 = 2 : 3$ und 1 : 2 (Abb. 7) beziehen, haben keine der Bildung des Gallates entsprechende Stufe.

Alle oben angegebenen Daten der potentiometrischen und konduktometrischen Titrationen weisen auf die Existenz einer Verbindung, in welcher das Verhältnis Ga : Si gleich 1 : 1 ist. Die auf oben erwähnte Weise hergestellte Substanz, $Ga_2O_3.2SiO_2.nH_2O$, enthält Gallium und Silizium in diesem Verhältnis.

Das Studium über die eventuelle Bildung von anderen Verbindungen zwischen $GaCl_3$ und Na_2SiO_3 wird fortgesetzt.

Zum Abschluß sei gefolgert, daß die konduktometrischen und potentiometrischen Messungen im System $GaCl_3$—Na_2SiO_3-Wasser in vorliegender Arbeit auf die Bildung einer Verbindung deuten, die im pH-Bereich 2,5...10 ausfällt. Das Verhältnis Ga : Si der aus der Lösung bei pH = 2,5 isolierten Verbindung ist gleich 1 : 1.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1291—1296 (1966)

RELATIONS ENTRE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE ET LE DEGRÉ DE DISPERSION DES COLLOÏDES LYOPHILES. VIII

LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES MÉLANGES DE SAVONS

E. ANGELESCU et MINODORA RADU

Institut de Chimie Organique de l'Académie, Secteur de Colloïdes Organiques, Bucarest

Reçu le 13 juin 1966

Pour l'étude de la modification du caractère lyophile du stéarate de sodium, en présence des sels des acides gras à chaîne plus courte, on a mesuré la conductibilité électrique du stéarate de sodium avec myristate ou laurate de sodium, entre 20—80°. La concentration totale du mélange a été maintenue à 0,1 mole en faisant varier le rapport des concentrations des deux composants. Les effets d'électrolyte, ainsi que d'augmentation du degré de dispersion, qui apparaissent quand on ajoute des sels des acides gras, se modifient en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée de ces derniers.

Continuant les recherches concernant l'action des sels des acides gras à chaîne plus courte, ajoutés au stéarate de sodium,[1] on a étudié des mélanges de savons à différentes longueurs de chaîne.

On a employé, comme méthode d'investigation, la mesure de la conductibilité électrique pendant le refroidissement des solutions entre 80 et 20°, tous les 10°.

Précédemment[1], on a étudié le mélange stéarate de sodium + palmitate de sodium; dans le présent travail on a étudié les systèmes stéarate de sodium + myristate de sodium et stéarate de sodium + laureate de sodium en différents rapports de concentration. La concentration totale des mélanges a été maintenue à 0,1 mole.

La méthode de travail et l'installation utilisée sont indiquées dans une note antérieure [2].

La concentration des solutions a été exprimée en moles pour 1 kg de solution.

[1] E. Angelescu et M. Radu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **3**, 399 (1960).

[2] E. Angelescu et M. Radu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **3**, 403 (1958).

On a utilisé du stéarate de sodium *p.a.* « Riedel-de Haën ». Le laurate et le myristate de sodium ont été préparés à partir de l'acide laurique *p.a.* « Serva », respectivement de l'acide myristique purum « Serva » auxquels on a ajouté la quantité équivalente de NaOH *p.a.* « Merck ».

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Aussi bien les valeurs de la conductibilité électrique que l'aspect des solutions ont conduit aux remarques suivantes : les solutions de savon 0,1 mole, pures, gélifient dans l'intervalle de températures étudié (le stéarate de sodium entre 50–60° et le myristate de sodium entre 20–30°) à l'exception du laurate de sodium qui se présente sous la forme de sol. claire ; au fur et à mesure que la proportion de l'homologue inférieur augmente dans le mélange au stéarate de sodium, la température de gélification du système baisse ; en même temps, l'aspect du gel change ; les particules blanches, qui peuvent être observées dans le gel rigide et opaque du stéarate de sodium 0,1 mole pur, deviennent de plus en plus fines.

Pour faire mieux ressortir les modifications apparaissant dans le cas du mélange de stéarate de sodium et de ses homologues inférieurs, en différents rapports de concentration, nous avons représenté, sur les figures 1 et 2, la variation de la conductibilité électrique des solutions étudiées, en fonction de la concentration de l'homologue inférieur. Les droites en pointillé ont été obtenues par le raccord des points représentant les valeurs de la conductibilité électrique des savons purs, à la température respective. Elles représentent la conductibilité électrique additive des mélanges dans toutes les proportions.

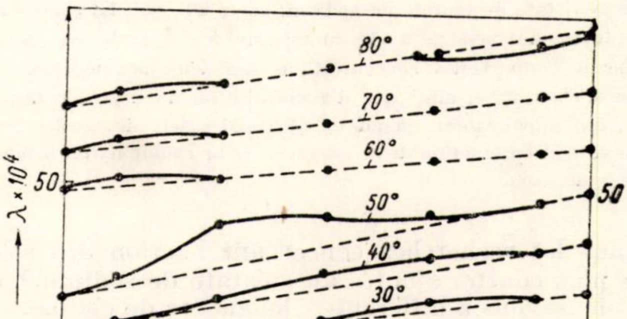


Fig. 1. — Variation de la conductibilité électrique expérimentale et additive du mélange stéarate de sodium + myristate de sodium.

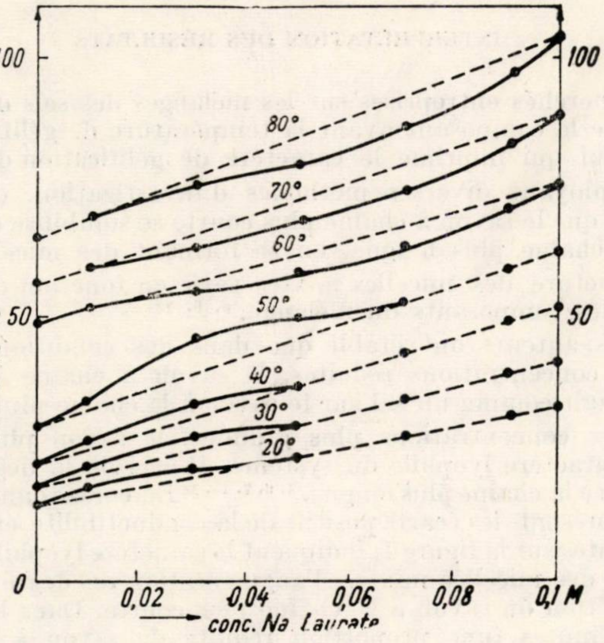


Fig. 2. — **Variation de la conductibilité électrique expérimentale** et additive du mélange stéarate de sodium + laurate de sodium.

STÉARATE DE SODIUM + MYRISTATE DE SODIUM

Ainsi qu'il ressort de la figure 1, pour des températures comprises entre 20 et (50°) inclusivement, lorsque le stéarate de sodium 0,1 mole pur se gélifie, l'écart de la conductibilité électrique additive est positif. Il est réduit ou nul pour de petites concentrations de myristate de sodium, augmente dans le cas d'une proportion égale de savon inférieur et supérieur, pour diminuer, jusqu'à devenir nul, lorsque la proportion de l'homologue inférieur croît. Pour les températures, comprises entre 60 et 80°, la conductibilité électrique expérimentale est égale à la conductibilité électrique additive, à l'exception des solutions ayant une proportion très réduite de savon à chaîne plus courte. Le plus grand écart à l'additivité apparaît à 50°.

STÉARATE DE SODIUM + LAURATE DE SODIUM

Pour les températures comprises entre 20 et 50° (fig. 2) on observe un petit écart positif de la conductibilité électrique additive jusqu'à des rapports égaux entre les deux savons (excepté 50°) après quoi, indifféremment de la proportion existante entre les deux savons, la conductibilité expérimentale est égale à celle additive. Dans l'intervalle 60—80° la conductibilité électrique du mélange est additive lorsqu'on ajoute de petites quantités de savon à chaîne plus courte ; il apparaît ensuite un écart négatif qui augmente avec la proportion du savon à chaîne hydrocarbonée plus courte.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Les recherches entreprises sur les mélanges des sels des acides gras ont établi que le composant ayant la température de gélification la plus basse est celui qui imprime le caractère de gélification du système.(3-6)

En employant diverses méthodes d'investigation, on a abouti à la conclusion que le savon à chaîne plus courte se solubilise dans la micelle du savon à chaîne plus longue, en se formant des micelles mixtes.[6-12]

La structure des micelles mixtes varie en fonction de la nature et du rapport des composants du mélange.[6, 9, 13]

Certains auteurs ont établi que dans des conditions déterminées et pour des concentrations réduites, le savon à chaîne hydrocarbonée plus courte agit comme un sel sur le savon à la chaîne plus longue[6,9,12-14]

Pour les concentrations plus grandes, le savon plus soluble fait ressortir le caractère lyophile du système. Il accroît le degré de dispersion du savon à la chaîne plus longue.[1, 6, 7, 15, 16] En concordance à ce que l'on sait jusqu'à présent, les écarts positifs de la conductibilité électrique additive, représentés sur la figure 1, indiquent le caractère lyophile plus marqué, la formation des micelles mixtes, l'augmentation du degré de dispersion, lors de l'addition du savon à la chaîne plus courte. Dans le cas des concentrations limites (une proportion réduite de savon à la chaîne plus courte ou plus longue), les valeurs concordantes de la conductibilité électrique expérimentale et celle additive peuvent être interprétées comme un résultat de l'effet d'électrolyte du savon ajouté en proportion réduite, effet qui compense l'augmentation de la lyophilie du système.

La valeur maximum de l'écart à 50° est due probablement au fait qu'à l'état pur, la solution de stéarate de sodium 0,1 mole se gélifie au voisinage de cette température.

La structure des micelles étant modifiée à l'occasion de l'addition du myristate de sodium, la température de gélification baisse ; il apparaît ainsi des différences importantes entre la structure du système aux micelles mixtes et celui aux micelles à un seul composant.

Dans une note antérieure [1] on a montré que dans le cas du mélange stéarate de sodium + palmitate de sodium, il apparaît, en général, des

---

[3] M. M. Fischer, G. D. M. Laughlin et M. O. Hooker, *Kolloidchem. Beih.*, **15**, 1 (1922).

[4] E. Angelescu et D. M. Popescu, *Kolloid-Z.*, **66**, 175 (1934).

[5] E. Angelescu, « Trabajos del IX Congreso Internacional de Quimica Pura y Aplicada» II, Madrid, 1934.

[6] E. Angelescu et Y. Davidescu, *Kolloid-Z.*, **163**, 132 (1959).

[7] W. D. Harkins, R. W. Mattoon et M. L. Corrin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 220 (1946).

[8] H. B. Klevens, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 3581 (1950).

[9] H. Lange, *Kolloid-Z.*, **131**, 97 (1953).

[10] K. Shinoda, *J. Phys. Chem.*, **58**, 541 (1954), *Chem. Abstr.*, 12430_e (1954).

[11] N. Pilpel, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 1369 (1954).

[12] M. Radu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **4**, 519 (1958).

[13] K. J. Mysels et R. J. Otter, *J. Colloid Sci.*, **16**, 462, 474 (1961).

[14] H. B. Klevens, *J. Chem. Phys.*, **14**, 742 (1946).

[15] E. Angelescu, « Atti del Congresso Internazionale di Chimica », Roma, 1938.

[16] E. Angelescu et V. Ciortan, *Kolloid-Z.*, **82**, 304 (1938).

écarts positifs à l'additivité, à toutes les températures. En d'autres termes, le palmitate de sodium se solubilise dans la micelle de savon et augmente le degré de dispersion dans l'intervalle 20—80°. Contrairement à nos prévisions, le système stéarate de sodium + myristate de sodium présente entre 60—80°, un très petit écart positif à l'additivité, quand on ajoute de très petites quantités de myristate de sodium, pour constater ensuite que la conductibilité expérimentale coïncide avec la conductibilité additive. Ce fait peut être expliqué de la façon suivante :

Avec l'augmentation de la température, le degré de dispersion du système s'accroît ; la solubilité du myristate de sodium augmente, ce qui entraîne une moindre tendance de solubilisation dans la micelle de stéarate, ainsi qu'une accentuation de l'effet d'électrolyte à ion commun du myristate. Le degré de dispersion du système augmente dès les premières additions de myristate. En augmentant la proportion de myristate de sodium on crée une compensation entre les deux effets contraires de ce savon, et la conductibilité électrique expérimentale est ainsi égale à la conductibilité additive.

Cette hypothèse explique les écarts négatifs de l'additivité (pour les mêmes températures) du mélange stéarate de sodium + laurate de sodium (fig. 2). Le laurate de sodium ayant une chaîne hydrocarbonée plus courte que celle du myristate de sodium est plus soluble, donc son action en tant qu'électrolyte, accroissement du nombre de contre-ions[13] et de rétrogression de la dissociation du stéarate de sodium, est prédominante sur l'effet de la solubilisation et celui de l'accroissement du degré de dispersion du système. Il résulte ainsi des écarts négatifs à l'additivité, au fur et à mesure que la température et la proportion de laurate dans le système augmentent.

Nous mentionnons que nos résultats sont en bon accord à ceux de J. Kurzmann[17] qui, en étudiant la conductibilité électrique du mélange d'oléate et de laurate de potassium, constate un écart positif à 20°, et une diminution considérable de la viscosité, mais un écart négatif à 90° et un accroissement de la viscosité.

Si l'on compare les écarts de la conductibilité électrique, dans l'intervalle 60—80°, du système stéarate de sodium + palmitate de sodium, étudié antérieurement, aux écarts des mélanges stéarate de sodium + myristate de sodium et stéarate de sodium + laurate de sodium, on remarque la position intermédiaire du myristate de sodium. L'interprétation donnée est la suivante : le palmitate de sodium produit une augmentation marquée du degré de dispersion ; les écarts sont positifs ; le myristate agit, en même temps, comme dispersant et comme électrolyte, les effets se compensent, l'écart est nul ; le laurate de sodium, le savon le plus soluble, agissant surtout comme électrolyte, abaisse la conductibilité électrique ; l'écart est négatif.

Entre 20—50°, la solubilité du laurate de sodium est plus petite, son effet prédominant sera l'augmentation du degré de dispersion (l'écart est positif) jusqu'à des rapports égaux de stéarate et de laurate, pour lesquels se manifeste en même temps l'effet d'électrolyte ; l'écart est nul.

---

[17] J. Kurzmann, *Kolloidchem. Beih.*, 5, 427 (1914).

CONCLUSIONS

Les recherches entreprises sur la conductibilité électrique des mélanges de stéarate de sodium avec myristate ou laurate de sodium ont conduit aux conclusions suivantes :

***1.* le myristate de sodium, ajouté en petites quantités au stéarate de sodium, accroît le degré de dispersion du système ; en augmentant la proportion de myristate de sodium, les deux actions contraires de dispersion par solubilisation et d'électrolyte se compensent ; il en résulte ainsi une conductibilité électrique égale à la conductibilité additive ;**

***2.* avec la diminution de la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'homologue inférieur ajouté au stéarate de sodium, l'action d'électrolyte sur le système augmente ; il résulte ainsi des écarts négatifs de la conductibilité électrique additive au fur et à mesure que la température et la proportion de laurate dans le système augmente ;**

***3.* en comparant les trois savons ajoutés au stéarate de sodium, dans l'intervalle 60 – 80°, on peut conclure que : le palmitate de sodium produit un accroissement marqué du degré de dispersion ; les écarts sont positifs ; le myristate agit en même temps comme dispersant et comme électrolyte, les effets se compensent, l'écart est nul ; le laurate de sodium, le savon le plus soluble, se comportant comme électrolyte, l'écart est négatif.**

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1297—1313 (1966)

DIE MECHANO-CHEMISCHE SYNTHESE EINIGER MIT FLÜSSIGEN MONOMEREN GEPFROPFTER POLYAMIDE

HANS GROHN und CLEOPATRA VASILIU OPREA*

aus dem Institut für Chemie und Technologie der Hochpolymeren der Technischen Hochschule für Chemie „Carl Schorlemmer" — Merseburg, DDR

Eingegangen am 4. März 1966

Es wird gezeigt, daß die Pfropfung durch Schwingmahlung in flüssiger Phase (Akrylnitril, Styrol) von verschiedenen Faktoren wie Mahldauer, Monomerenkonzentration abhängig ist. Man stellt fest, daß die Hauptreaktion die Pfropfung ist, die nur im Falle des Styrols von einer Homopolymerisation begleitet wird. Der Pfropfungsvorgang mit den erwähnten Monomeren verläuft nach einem Radikalkettenmechanismus und die Veränderung verschiedener Eigenschaften (Löslichkeit, Wärmebeständigkeit, Desorientierung der übermolekularen Struktur) zeigt, daß die Pfropfung erhebliche strukturelle Veränderungen hervorruft.

1. EINLEITUNG

An die makromolekularen Werkstoffe werden gegenwärtig von den verschiedenen Zweigen der Industrie immer größere Ansprüche gestellt. Von hoher Wärmebeständigkeit über verbesserte mechanische und dielektrische Eigenschaften gehen die Forderungen bis zur Vereinigung von Frost-, Benzol- und Ölbeständigkeit. Keine der bisher vorhandenen Typen von Polymeren weisen jedoch alle diese Eigenschaften gemeinsam auf. Deshalb ergibt sich die Notwendigkeit, verschiedene Typen von Polymeren miteinander zu kombinieren, um zu Stoffen zu gelangen, die möglichst viele geforderte Eigenschaften in sich vereinen.

Es ist bekannt, daß man neben den chemischen Methoden zur Synthese solcher Kombinationsprodukte auch Methoden anwenden kann, denen Einwirkungen verschiedener Energieformen, wie Strahlen (ionisierende Bestrahlungen mit Co^{60}, Röntgenstrahlen, schnelle Elektronen usw.) oder mechanischer Energie (Ultraschalleinwirkung, Walzen, Schwingmahlung) auf verschiedene Hochpolymere zu Grunde liegen.

Nachdem sich ergeben hat, daß der Schwingmahlabbau von Polyamiden unter geeigneten Bedingungen zur Bildung von Makroradikalen führt, wurden Versuche unternommen, auf diesem Wege eine Reihe von mechano-chemischen Pfropfungssynthesen durchzuführen.

---

* Jetzige Anschrift: Lehrstuhl für natürliche und synthetische Makromoleküle vom Polytechnischen Institut Jassy.

Als Monomere dienten Akrylnitril und Styrol zur Mahlung in flüssiger Phase. Diese Monomeren werden in Abwesenheit von makromolekularen Stoffen unter Schwingmahlbedingungen nicht polymerisiert. Als Hochpolymeres wurde Polykaprolaktam in Granulatform verwendet. Die Ausgangsprodukte wurden wie bei den Abbauuntersuchungen durch Extraktion und Umfällen gereinigt und die Fraktion mit der Korngröße 0,05—0,09 mm benutzt. Die Mahlungen wurden ebenfalls in der Laborschwingmühle „Vibratom" unter Verwendung von Stahltöpfen und -kugeln durchgeführt.[1]

Die Wirksamkeit der mechano-chemischen Pfropfungsvorgänge wurde durch chemische und UR-spektroskopische Analyse sowie durch Untersuchung der Eigenschaften der erhaltenen Interpolymeren festgestellt.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1. *Pfropfung von Polykaprolaktam mit Akrylnitril*

Die Pfropfung des Polykaprolaktams wurde in Anwesenheit flüssiger Dispersionsmittel durchgeführt. Die Schwingmahlbedingungen waren die gleichen wie bei den Abbauversuchen.[1]

2.1.1. *Der Einfluß der Monomerenkonzentration*

Um den Einfluß der Monomerenkonzentration zu verfolgen, wurden Mischungen, die Akrylnitril und Methanol in den Verhältnissen 25 : 75 ; 50 : 50 enthalten, und reines Akrylnitril verwendet. Die Mahlungen wurden 48 Std. bei 20° in einer Gesamtflüssigkeitsmenge (Akrylnitril + Methanol) von 100 ml durchgeführt.

Nach der Mahlung wurde die überschüssige Flüssigkeit sorgfältig i. Vak. bei 60° entfernt, worauf die Mahlproben bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und danach analysiert wurden. Die Veränderung der chemischen Zusammensetzung des bearbeiteten Polyamides wurde durch Stickstoffbestimmungen verfolgt.

Die Ergebnisse zeigen, daß der Stickstoffgehalt mit zunehmender Monomerenkonzentration nur wenig ansteigt. Die höchsten Stickstoffwerte wurden im Falle der reinen Monomeren erreicht, ohne daß die ermittelten Unterschiede erheblich sind.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß unter Versuchsbedingungen die Monomerenkonzentration kaum von Einfluß auf den Pfropfungsgrad ist. Wie die Abbauversuche von Polykaprolaktam unter flüssigen Medien gezeigt haben, findet unter Methanol neben der homolytischen Spaltung von Hauptvalenzbindungen eine mechanisch aktivierte Methanolyse statt.

Um den Einfluß der chemischen Natur der Flüssigkeit auf die Wirksamkeit der Pfropfung festzustellen, wurde eine Mahlreihe durchgeführt, in der neben dem Polyamid chemisch und physikalisch inerte Flüssigkeiten (Aceton, Dioxan) als flüssige Medien verwendet wurden.

Die Schwingmahlungen wurden unter denselben Bedingungen wie im Falle des Methanols bei einer Monomerenkonzentration von 75% durchgeführt. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 2 ersichtlich.

---

[1] Cleopatra Vasiliu Oprea „Dissertation."

Tabelle 1

Pfropfung von Polykaprolaktam durch Schwingmahlung in Gegenwart von Akrylnitril

Stickstoffgehalt in Kaprolaktam: 11,99%; Mahldauer: 48 Std.; Temperatur: 20°

Monomeren-konzentration*	Stickstoffgehalt in den gepfropften Produkten %
100	14,77
75	14,65
50	14,24
25	13,78

* Monomeres + Methanol = 100 ml

Tabelle 2

Abhängigkeit der Pfropfung von der Natur des Verdünnungsmittels für das Monomere

Mahldauer: 48 Std.; Temperatur: 20°; Flüssigkeit: 75 ml Lösungsmittel + 25 ml Akrylnitril

Flüssigkeit	Stickstoffgehalt in den Pfropfprodukten %
Methanol	14,65
Dioxan	15,35
Aceton	15,62

Unter diesen Bedingungen werden in den Mahlprodukten etwas höhere Stickstoffgehalte als unter Methanol gefunden; zwischen Aceton und Dioxan wurden keine Unterschiede festgestellt.

2.1.2. *Der Einfluß der Mahldauer auf die mit Akrylnitril durchgeführte Pfropfung*

Um die Abhängigkeit des Pfropfungsgrades in Abhängigkeit von der Mahldauer zu erhalten, wurde als flüssiges Medium reines Monomeres verwendet, das vorgängig von metallischem Natrium destilliert worden war. Die Mahlungen wurden 24 bis 96 Std. bei 20° mit der Polykaprolaktamfraktion von 0,05—0,09 mm Korngröße durchgeführt. Die erhaltenen Polyakrylnitrilmengen wurden durch Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl ermittelt und in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Es wurde gefunden, daß sich der Stickstoffgehalt erst nach einer Mahldauer von 48 Std. verändert. Die Annahme, daß diese lange Induktionszeit auf das Vorhandensein eines Inhibitors zurückzuführen sei, der mit den im Mahlmedium gebildeten Makroradikalen reagiert, führte zu der Vermutung, daß das Monomere selbst teilweise unter Bildung aktiver $\cdot C \equiv N$-Radikale gespalten wird, die mechano-chemisch gebildeten Bruchstücke stabilisieren könnten.

Tabelle 3

Pfropfung von Polykaprolaktam mit Akrylnitril

Mahldauer h	Stickstoffgehalt im Ausgangsprodukt %	Stickstoffgehalt des Mahlproduktes in Polyamid %	Stickstoffgehalt des Mahlproduktes im Pfropfprodukt %	Polyamidfraktion im gesamten Mahlprodukt %	Polyakrylnitrilfraktion im gesamten Mahlprodukt %
24	11,99	11,77	—	100	0,00
48	11,99	9,87	4,67	82,30	17,69
72	11,99	8,70	7,23	72,59	27,41
96	11,99	7,18	10,60	59,90	40,10

Um einen experimentellen Beweis für diese Annahme zu erhalten, wurden Versuche durchgeführt, bei denen die gasförmigen Reaktionsprodukte während der Mahlung fortlaufend durch einen Argonstrom durch drei Gasflaschen getrieben wurden, die je 100 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösungen enthielten. Nach der Mahlung enthielt jede von ihnen einen sehr feinen Niederschlag, der anhand seiner Eigenschaften als Silbercyanid erkannt werden konnte.

Bei Mahldauern zwischen 48 – 96 Std. verläuft die Pfropfung normal unter fortlaufender Zunahme des Stickstoffgehaltes der bei 96 Std. den Höchstwert erreicht (17,78 %). Bestimmt man analytisch den Stickstoffgehalt in den Pfropfprodukten und berücksichtigt dessen Werte im Ausgangspolykaprolaktam und im reinen Polyakrylnitril (11,99 % bzw. 26,4), so kann man seine Verteilung im gepfropften Polymeren zwischen dem Ausgangspolyamid und der aufgepfropften Fraktion errechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Daten dieser Tabelle zeigen, daß unter Abnahme des Polyamidanteils in den Pfropfpolymeren der Anteil des unter mechanischen Bedingungen gebildeten Polyakrylnitrils zunimmt.

2.1.3. *Fraktionierung der mit Akrylnitril gepfropften Produkte*

Im allgemeinen sind die durch verschiedene Methoden erhaltenen Pfropfpolymeren keine einheitlichen Produkte. Aus diesem Grunde wurden die mit Akrylnitril gepfropften Polyamide einer sorgfältigen Fraktionierung unterworfen. Zu diesem Zweck wurden die Mahlprodukte, die nach verschiedenen Schwingmahlungszeiten erhalten wurden, bis zur vollständigen Entfernung der löslichen Fraktion mit Dimethylformamid in einem Soxhlet extrahiert. Es wurden jeweils eine in Dimethylformamid lösliche Fraktion (II) und eine unlösliche Fraktion (III) erhalten und auf ihren Stickstoffgehalt untersucht. Weiterhin wurden wie im Falle des Rohpfropfproduktes die Stickstoffverteilung zwischen den Polyamid- und den Polyakrylnitrilanteilen errechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Die chemische Analyse der in DMF unlöslichen Fraktionen zeigte, daß sie ein gepfropftes Polymeres darstellt, das ähnliche Eigenschaften wie Polykaprolaktam hat. In diesem Falle variiert der Polyamidanteil zwischen 97,23 % und 73,80 % und der gepfropfte Polyakrylnitrilanteil zwischen 2,77 und 26,20 %.

Die erhaltenen DMF-Extrakte wurden eingeengt und mit Methanol umgefällt. Auf diese Weise wurde eine zweite Fraktion erhalten, deren Zusammensetzung während der untersuchten Mahldauer fast konstant bleibt und einen Stickstoffgehalt von 20 % aufweist.

Man gelangt zu dem Ergebnis, daß der Haupteffekt des Pfropfungsvorganges in einer prozentualen Stickstoffabnahme der Polyamidfraktion und in einer absoluten Zunahme des Stickstoffgehaltes der aufgepfropften Polyakrylnitrilbruchstücke besteht (Abb. 1). Die Kurven I PA und III PA für den prozentualen Stickstoffgehalt des Rohpfropfproduktes und die in DMF unlöslichen Fraktionen haben einen absteigenden Verlauf; II PA zeigt, daß der Stickstoffgehalt der löslichen Fraktion im Bereich von 48 – 96 Std. fast konstant bleibt.

In Abb. 2 kann man die Veränderung der beiden Komponenten mit der Zeit in den verschiedenen Fraktionen im Vergleich zum Rohpfropfprodukt verfolgen. Wie die Kurven für die Veränderung des Stickstoffgehaltes (Abb. 1), fallen die Kurven I PA und III PA für die zur Polyamidkomponente ab, während die Polyakrylnitrilfraktionen (Kurven I PAN und III PAN) ansteigen; II PA bleibt im Bereich von 48 – 96 Std. fast konstant, und II PAN erreicht ein Maximum bei 72 Std.

Die Anwesenheit von Polyakrylnitril in den gepfropften Produkten wurde auch durch IR-Spektren nachgewiesen. Die Abbildungen 3 – 6 zeigen die für die Ausgangshomopolymeren und für die beiden gepfropften Fraktionen erhaltenen Spektren.

Das Spektrum der in DMF unlöslichen Fraktion weist bei 2250 cm^{-1} ein sehr schwaches Absorptionsmaximum (Kurve II) auf, das beim Ausgangspolykaprolaktam fehlt (Kurve I). Bei der in DMF löslichen Fraktion, die einen wesentlich höheren Polyakrylnitrilanteil enthält (56,48 % gegenüber 26,20 %), ist diese Bande wesentlich stärker (Kurve III). Die Kurve IV zeigt das IR-Spektrum des reinen Polyakrylnitrils.

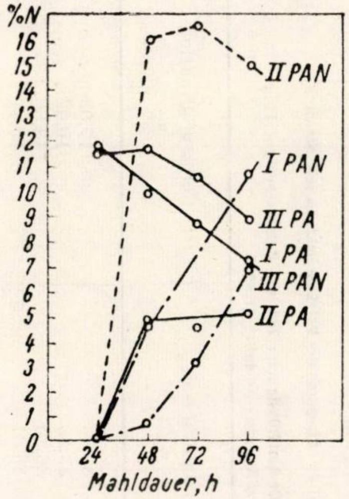
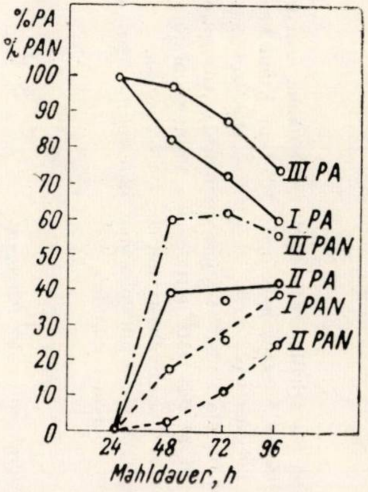


Abb. 1. — Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes des mit Akrylnitril gepfropften Polykaprolaktams von der Mahldauer.

PA = Polyamidanteil; PAN = Polynitrilanteil. I — Stickstoffgehalt im Rohpfropfprodukt; II — Stickstoffgehalt in der löslichen Fraktion; III — Stickstoffgehalt in der unlöslichen Fraktion.

Abb. 2. — Abhängigkeit der Polyamid- und der Polyakrylnitrilfraktionen des Pfropfproduktes von der Schwingmahlungsdauer.

PA — Polyamidfraktion; PAN — Polyakrylnitrilfraktion. I — Rohpfropfprodukt (% PA, % PAN); II — In DMF lösliche Fraktion (%PA, % PAN); III — In DMF unlösliche Fraktion (% PA, % PAN)



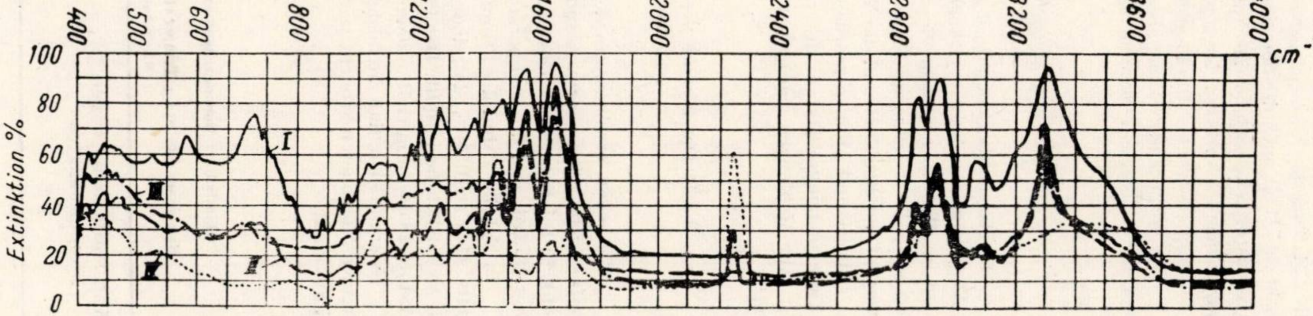


Abb. 3. — IR-Spektren des mit Akrylnitril gepfropften Polyamids (Kurven II—IV) im Vergleich zum Ausgangsprodukt (Kurve I).

Untersucht man die für die Pfropfprodukte erhaltenen IR-Spektren, so kann man feststellen, daß sie die Absorptionsbanden sowohl des Ausgangspolyamids (1640 cm^{-1} und 2900—3200 cm^{-1}) als auch des neu eingeführten Polymeren (2250 cm^{-1}) enthalten. Die Veränderung des Stickstoffgehaltes und das Auftreten der für die $-C{\equiv}N$-Gruppe spezifischen Absorptionsbande in den IR-Spektren der gepfropften und der mit DMF extrahierten Produkte bestätigen die Bildung chemischer Bindungen zwischen der Polyamidbasis und den PAN-Zweigen.

Die vorliegenden Ergebnisse erlauben auch die Schlußfolgerung, daß sich im Falle der Pfropfung mit diesem Monomeren kein Homopolymeres bildet.

2.2. *Herstellung mit Styrol gepfropfter Polyamide*

Die Herstellung mit Styrol gepfropfter Polyamide wurde unter gleichen Bedingungen wie mit Akrylnitril durchgeführt. Auch in diesem Falle wurden der Einfluß der Monomerenkonzentration im Bereich zwischen 25—100 % unter Verwendung von Dioxan als Dispersionsmittel untersucht, die kinetischen Kurven aufgenommen, die Fraktionierung der gebildeten Pfropfpolymeren durchgeführt und die Veränderung der Eigenschaften ermittelt.

Styrol und Dioxan wurden vor der Verwendung über metallischem Natrium destilliert. Als Untersuchungsobjekt diente eine Polykaprolaktamfraktion der Korngröße 0,05—0,09 mm.

Alle Mahlungen wurden im wasserfreien Zustande bei einer Temperatur von 20° durchgeführt.

2.2.1. *Der Einfluß der Monomerenkonzentration auf den Pfropfungsgrad des Polykaprolaktams mit Styrol*

Wie schon erwähnt, wurden zur Untersuchung des Einflusses dieses Faktors auf die Pfropfung reines Styrol bzw. Lösungen von Styrol in Dioxan im Bereich der Konzentrationen 25—100 % bei konstanter Gesamtmenge der Flüssigkeit (100 ml) verwendet. Die Mahldauer betrug 48 Std. und die Temperatur 20°.

In Tabelle 4 sind die Pfropfungsbedingungen und die erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt. Man stellt fest, daß dieser Faktor wie im Falle des Akrylnitrils den Pfropfungsgrad nicht wesentlich beeinflußt. Der Pfropfungseffekt wurde aus der Veränderung des prozentualen Stickstoffgehaltes ermittelt und daraus der Polyamid- und Polystyrolanteil errechnet.

Es ergibt sich, daß die höchsten Werte für das gepfropfte Polystyrol bei der Verwendung des reinen Monomeren erreicht werden, und daß diese Fraktion mit steigendem Verdünnungsgrad abnimmt.

Tabelle 4

Einfluß der Monomerenkonzentration auf die Pfropfung des Polykaprolaktams mit Styrol

Mahldauer: 48 Std.; Temperatur: 20°: Gesamtflüssigkeit: 100 ml; Polymermenge: 12 g: Stickstoffgehalt im Ausgangsprodukt: 11,99%

Stickstoffgehalt in den Pfropfprodukten %	Polyamidfraktion %	Polystyrolfraktion %
9,95	82,58	17,02
10,07	83,89	16,02
10,36	86,40	13,60
10,40	86,81	13,19

Der Pfropfungsgrad wurde aus der Veränderung des prozentualen Stickstoffgehaltes ermittelt, wobei der allmählichen Abnahme des Stickstoffgehaltes der Mahlprodukte bei zunehmender Monomerenkonzentration der Anstieg des Polystyrolanteils entspricht. Der kleinste Stickstoffwert (9,95 %) wird im Falle der Verwendung von reinem Monomeren (100 %) erreicht (Abb. 4).

Bild 5 zeigt die prozentuale Verteilung der Polyamid- und der Polystyrol-Anteile, die unter den gewählten Bedingungen erhalten wurden. Der Polyamidanteil sinkt mit zunehmendem Pfropfungsgrad über 86 % bei 25 % Monomerem in der flüssigen Phase auf 82 % in reinem Styrol als Dispersionsmittel ab, während der Polystyrolanteil entsprechend ansteigt.

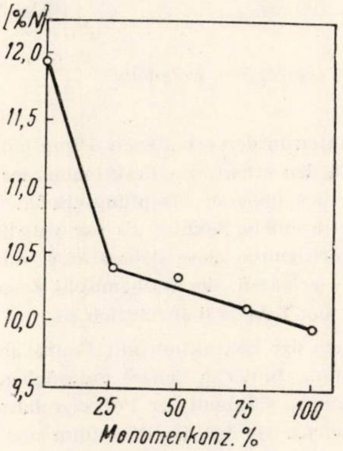


Abb. 4. — Abhängigkeit zwischen dem prozentualen Stickstoffgehalt der Pfropfprodukte von der Konzentration des Monomeren in der flüssigen Phase.

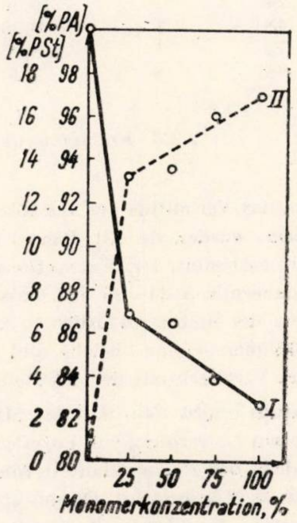


Abb. 5. — Die prozentuale Verteilung des Polyamid- und des Polystyrolanteils in den bei verschiedenen Monomerenkonzentrationen erhaltenen Pfropfprodukten ; I — Polyamidfraktion ; II — Polystyrolfraktion.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Konzentration des Monomeren den Pfropfungsgrad nicht wesentlich beeinflußt.

2.2.2. *Der Einfluß der Mahldauer auf die Pfropfung von Polykaprolaktam mit Styrol*

Die kinetischen Kurven für die Pfropfungen mit Styrol wurden durch Mahlungen von 6 und 96 Std. Dauer unter denselben Bedingungen wie im Falle des Akrylnitrils ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Zur Pfropfung wurde reines, frisch destillieres Styrol verwendet.

Kleine Veränderungen des Polyamides treten schon bei kleiner Mahldauer (6 Std.) auf. Mit zunehmender Mahldauer steigt der Pfropfungsgrad an, wie sich aus dem Abfall des Stickstoffgehaltes der Mahlprodukte ergibt.

Tabelle 5

Pfropfung von Polykaprolaktam mit Styrol

+) Rohpfropfprodukt = Pfropfprodukt + Homopolymeres; Temperatur: 20°; Monomermenge: 100 ml: Polykaprolaktam: 12 g; Stickstoffgehalt des Polykaprolaktams: 11,99%.

Mahldauer h	Stickstoffgehalt im Rohpfropfprodukt %	Polyamidfraktion %	Polystyrolfraktion %
6	11,89	99,16	0,84
12	11,15	92,16	7,84
24	10,86	90,58	9,42
48	9,95	82,58	17,02
72	9,07	75,69	24,31
96	7,20	60,05	39,95

2.2.3. *Fraktionierung des mit Styrol gepfropften Polyamids*

Um das Verhältnis der verschiedenen Komponenten in den erhaltenen Pfropfpolymeren festzustellen, wurden sie mit Benzol extrahiert und in den erhaltenen Fraktionen der Stickstoffgehalt bestimmt. Die Extraktionen der Produkte mit höheren Pfropfungsgraden, wie sie bei Mahldauern von 24—96 Std. entstanden, wurden in einem Soxhlet bis zur vollständigen Entfernung der in Benzol löslichen Anteile durchgeführt. Durch diese Behandlung wurden je zwei Fraktionen — eine lösliche und eine unlösliche — erhalten, deren chemische Zusammensetzung im Vergleich mit der des Rohpfropfproduktes aus Tabelle 6 ersichtlich ist.

Daraus ergibt sich, daß der Stickstoffgehalt nach der Extraktion mit Benzol als Folge der teilweisen Entfernung von Polystyrolanteilen zunimmt. In der in Benzol unlöslichen Komponente sinkt der Polyamidanteil von 92,49 % auf 69,30 %, während der Polystyrolanteil von 7,51 % auf 30,70 % ansteigt. Daraus ergibt sich, daß gleichzeitig mit der Pfropfung eine Homopolymerisation des Styrols stattfindet.

Bild 6 zeigt die Abnahme des prozentualen Stickstoffgehaltes der in Benzol unlöslichen Fraktion im Vergleich zu den Rohpfropfprodukten. Es ist ersichtlich, daß die Kurve des gepfropften Polymeren höher liegt als die des Rohpfropfproduktes.

Tabelle 6

Fraktionierung der mit Styrol gepfropften Polyamide durch Extraktion mit Benzo

Mahldauer h	Stickstoffgehalt im Rohpfropfprodukt %	Stickstoffgehalt in der in Benzol unlöslichen Fraktion %	Polyamidfraktion im Rohpfropfprodukt %	Polyamidanteil der in Benzol unlöslichen Fraktion %	Polystyrolfraktion im Rohpfropfprodukt %	Polystyrolanteil in der in Benzol unlöslichen Fraktion %	Polystyrol (Homopolymeres)
24	10,86	11,09	90,58	92,49	9,42	7,51	1,91
48	9,95	10,61	82,58	88,48	17,02	11,52	5,50
72	9,07	9,96	75,69	83,06	24,31	16,94	7,37
96	7,20	8,31	60,05	69,30	39,95	30,70	9,25

In der graphischen Darstellung in Abb. 7 ist das Verhältnis zwischen den Polyamid-(I,II) und den Polystyrol-Anteilen (III, IV) der fraktionierten Produkte im Vergleich zu denen

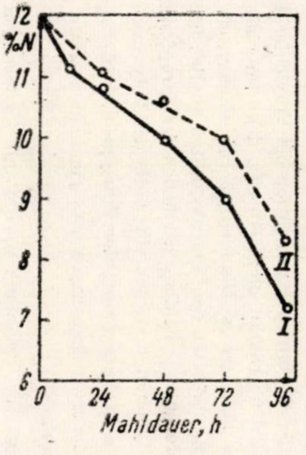


Abb. 6. — Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes der mit Styrol gepfropften Polymeren von der Mahldauer.

I — Rohpfropfprodukt; II — Pfropfprodukt nach der Extraktion mit Benzol.

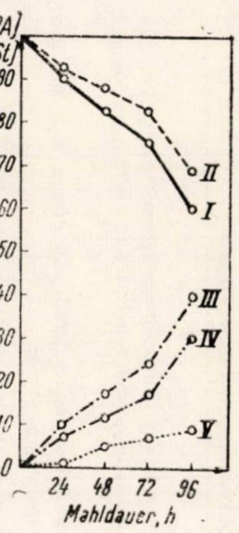


Abb. 7. — Verteilung des Polyamid- und des Polystyrolanteils in den in Benzol unlöslichen Fraktionen der Pfropfprodukte im Vergleich zu den Rohpfropfprodukten.

I — Polyamidfraktion im Rohpfropfprodukt; II — Polyamidfraktion nach der Extraktion mit Benzol; III — Polystyrolfraktion im Rohpfropfprodukt; IV — Polystyrolfraktion nach der Extraktion mit Benzol.

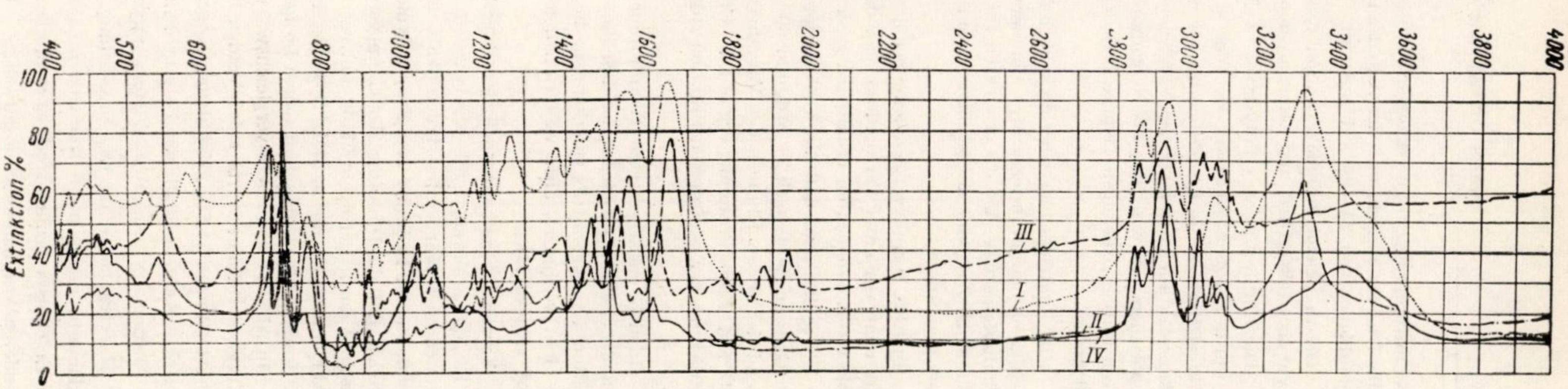


Abb. 8. — IR-Spektren des mit Styrol gepfropften Polyamids (Kurven II) im Vergleich zu den Ausgangshomopolymeren: Polykaprolaktam (Kurve I), Handelspolystyrol (Kurve III), mechano-chemisch erhaltenes Polystyrol (Kurve IV).

der Rohpfropfprodukte zu verfolgen. Kurve V stellt den Homopolymerisationsvorgang dar. Aus Tabelle 7 ist ersichtlich, daß der Anteil an Homopolystyrol von 1,91 % auf 9,25 % im Verlauf der Mahldauer von 24—96 Std. ansteigt.

Die in Benzol lösliche Fraktion wurde mit Methanol gefällt ; sie erwies sich bei der Analyse als stickstofffrei und damit als homopolymeres Styrol.

Die Einführung von Polystyrol in Polykaprolaktam durch mechano-chemische Pfropfung wurde auf dem Wege der IR-Analyse bestätigt. In Abb. 8 kann man die für Polystyrol charakteristischen Absorptionsbanden bei 697 cm^{-1} und 755 cm^{-1} für ein 48 Std. gemahlenes Polykaprolaktam (Kurve II) im Vergleich zum Ausgangspolykaprolaktam (Kurve I) und zum homopolymeren Styrol, das als Nebenprodukt der mechano-chemischen Pfropfpolymerisation erhalten wurden, verfolgen (Kurve III). Die Kurve IV zeigt das IR-Spektrum des Handelspolystyrols.

Ein vergleichender Überblick über die Pfropfung des Polykaprolaktams mit den zwei in flüssigem Medium untersuchten Monomeren und dem Vinylchlorid in der Gasphase[1] erlaubt die Schlußfolgerung, daß die erreichten Pfropfungsgrade aus der Abnahme des Polyamidstickstoffs und der Zunahme des mechano-chemisch eingeführten Polymeren im Pfropfprodukt ermittelt werden können.

In Abb. 9 sind vergleichsweise die Verteilungen der beiden Komponenten der Pfropfprodukte mit der unter Verwendung von drei Vinylmonomeren (Vinylchlorid, Akrylnitril und Styrol) als Komponenten erhaltenen zusammengestellt.

Es ergibt sich, daß die Veränderung der Polyamidkomponente sich in allen Fällen in engen Grenzen (90 % nach 24 Std. und 60 % nach 96 Std.) bewegt. Ein besonderes Verhalten während der ersten Etappen des Vorganges zeigt das Akrylnitril, das bis zu einer Mahldauer von 48 Std. keine Pfropfung ergibt ; die Ursachen hierfür wurden schon (2.1.2.) nachgewiesen. Die Zunahme der gepfropften Fraktion steigt bei den untersuchten Monomeren auf 30 % bzw. 40 %.

In den unextrahierten Rohpfropfprodukten ist die Abnahme der Polyamid- und die Zunahme der Pfropfanteile bei den drei Monomeren sehr ähnlich (Abb. 9). Darin ist das besondere Verhalten des Akrylnitrils zu erkennen, das bis zu einer Mahldauer von 24 Std. die Polyamidbasis nicht verändert, aber weiterhin denselben Verlauf wie bei den anderen Monomeren nimmt (Kurve II).

Vergleicht man die nach der Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln (THF, DMF oder Benzol) erhaltenen Pfropfpolymeren, so kann man größere Unterschiede zwischen den experimentellen Kurven feststellen (Abb. 10), wobei auch hier die Polyamid- bzw. die Pfropffraktion, wie im Falle der Rohpfropfpolymeren, ab- bzw. zunehmen. In allen Fällen kann man feststellen, daß die Pfropfung der Hauptvorgang ist, weil Homopolymerisation bei Vinylchlorid und Styrol nur in geringem Maße und bei Akrylnitril überhaupt nicht eintritt, denn im Falle des Akrylnitrils ist die in DMF lösliche Fraktion kein reines Homopolymeres, sondern ein Pfropfprodukt, das lediglich in seinen Löslichkeitseigenschaften dem Polyakrylnitril ähnlich ist.

In Abb. 11 kann man vergleichsweise die prozentuale Bildung der neben der Pfropfung aus Vinylchlorid und Styrol entstehenden Homopolymeren verfolgen. Im Falle des Polyvinylchlorids tritt nach 24 Std. Mahldauer (Kurve I) eine Verlangsamung der Zunahme des Homopolymerisates ein. Im Falle des Polystyrols zeigen die erhaltenen Ergebnisse einen nahezu stetigen Anstieg des prozentualen Homopolymerisatanteils.

Hervorzuheben ist die Feststellung, daß sich die Pfropfung sowohl mit Gasförmigen (Vinylchlorid) als auch mit Monomeren (Akrylnitril, Styrol) durchführen läßt, wobei die erhaltenen Ergebnisse ähnlich sind, aber in allen drei Fällen die strukturellen Besonderheiten der verwendeten Vinylmonomeren aufweisen.

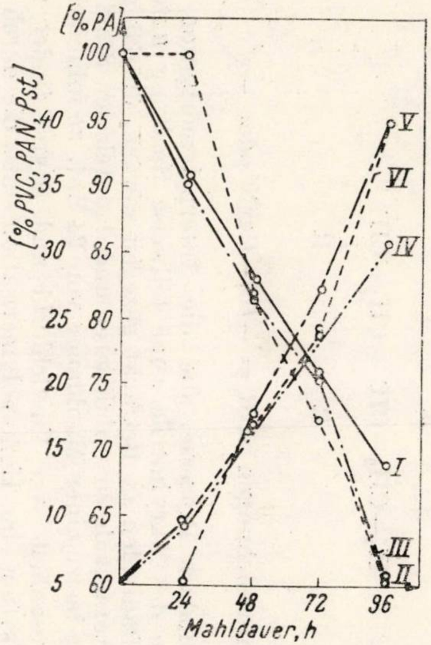


Abb. 9. — Vergleichende Verteilung der Polyamid- und Polyvinylanteile in den durch Schwingmahlung erhaltenen Pfropfprodukten.

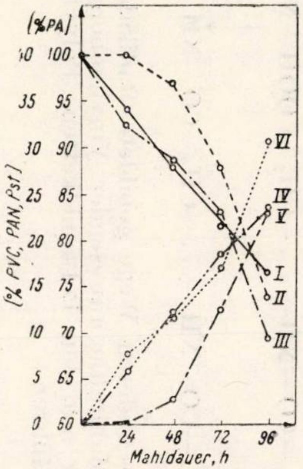


Abb. 10. — Vergleichende Verteilung der Komponenten in den in geeigneten Extraktionsmitteln (THF, DMF, Benzol) unlöslichen Pfropfprodukten — Die Kurven I – VI beziehen sich auf dieselben Anteile wie in Abb. 9.

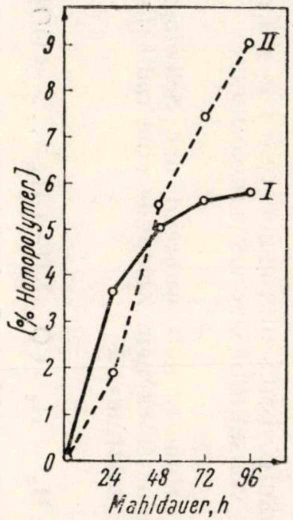


Abb. 11. — Abhängigkeit der Bildung von Homopolymeren bei verschiedenen Monomeren von der Mahldauer.

I — Abhängigkeit der Bildung von Polyvinylchlorid von der Mahldauer;
II — Abhängigkeit der Bildung von Polystyrol von der Mahldauer.

3. ÜBER DEN MECHANISMUS DER PFROPFUNG VON POLYAMIDEN MIT VERSCHIEDENEN VINYLMONOMEREN

Es sei daran erinnert, daß während der Schwingmahlung von Polyamiden in absolut trockenem Zustande eine radikalische Spaltung der Kettenmoleküle stattfindet :

$$1.\quad NH_2-\ldots-CH_2-CH_2-CO-NH-CH_2-\ldots-COOH \xrightarrow{\text{Homolyse}}$$

$$\underset{(I)}{NH_2-\ldots-CH_2^{\cdot}} + \underset{(II)}{{}^{\cdot}CH_2-CO-NH-CH_2-\ldots-COOH}$$

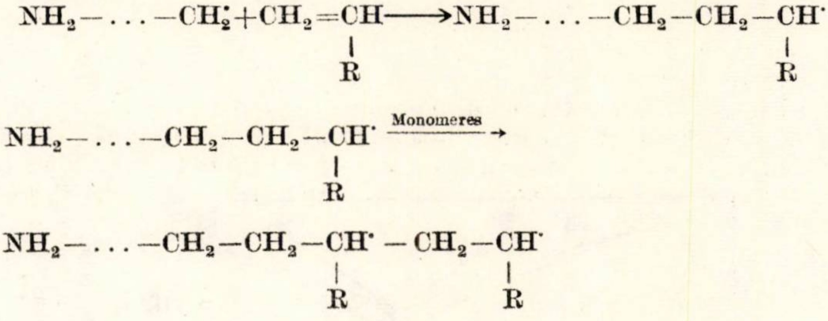
In Anwesenheit von Feuchtigkeit verläuft gleichzeitig eine mechanisch aktivierte Hydrolyse, die aber die Pfropfungsvorgänge nicht stört und daneben eine Polykondensation :

$$2.\quad NH_2-CH_2-\ldots-CO-NH-\ldots-CH_2-COOH+NH_2-\ldots-CH_2^{\cdot}$$

$$\Big\downarrow {\scriptstyle -H_2O}$$

$$NH_2-CH_2-\ldots-CO-NH-\ldots-CH_2-CO-NH-\ldots-CH_2$$

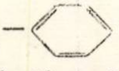
Auf dem einen oder anderen Wege gebildete Radikale sind fähig, die Polymerisation im Mahlraum anwesender Vinylmonomere zu initiieren und die Verbindung mit den Polyamidketten, Polyvinylzweigen oder -segmenten herbeizuführen :



$$NH_2-\ldots-CH_2^{\cdot}+CH_2=\underset{\substack{|\\ R}}{CH} \longrightarrow NH_2-\ldots-CH_2-CH_2-\underset{\substack{|\\ R}}{CH^{\cdot}}$$

$$NH_2-\ldots-CH_2-CH_2-\underset{\substack{|\\ R}}{CH^{\cdot}} \xrightarrow{\text{Monomeres}}$$

$$NH_2-\ldots-CH_2-CH_2-\underset{\substack{|\\ R}}{CH^{\cdot}}-CH_2-\underset{\substack{|\\ R}}{CH^{\cdot}}$$

In unseren Untersuchungen ist $R = -Cl, -C\equiv N$ oder $-$ 

Als sekundäre Prozesse, die die Interpolymerisation begleiten, muß im Falle des Akrylnitrils seine teilweise Spaltung unter Bildung von $^{\cdot}C\equiv N$-Radikalen in Betracht gezogen werden, die fähig sind, die Polyamidmakroradikale zu stabilisieren und dadurch den Start der Interpolymerisation bis zu einer Mahldauer von 24 Std. zu inhibieren.

In Anwesenheit von Vinylchlorid und Styrol findet neben der Interpolymerisation eine Homopolymerisation statt, die durch die Fähigkeit der entsprechenden Monomeren, Kettenübertragungsreaktionen einzugehen, erklärt werden kann :

$$PA^{\cdot} + M \longrightarrow PA + M^{\cdot}$$

$$M^{\cdot} + nM \longrightarrow MMMMMMM^{\cdot}$$

$PA^{\cdot}$ – Polyamidradikal

M – Vinylmonomeres (Vinylchlorid, Styrol)

$MMM^{\cdot}$ – Homopolymerradikal

Man kann auch annehmen, daß während der mechanochemischen Synthese von gepfropften Polyamiden, unter Schwingmahlung ein Abbau der entstehenden Interpolymermoleküle unter Bildung von Radikalen stattfindet, die ihrerseits bei längeren Mahldauern Pfropfungsvorgänge initiieren können.

In allen Fällen findet der Abbruch der Radikalkettenwachstumsreaktionen durch Disproportionierung, Kombination oder durch Stöße mit den Oberflächen der Mahlkugeln und der Mahltopfwandung statt.

4. DIE EIGENSCHAFTEN DER MECHANOCHEMISCH GEPFROPFTEN POLYAMIDE

Bekanntlich hat die Veränderung von makromolekularen Stoffen durch Pfropfung die Bildung von Interpolymeren zur Folge die neue chemische und physikalisch-mechanische Eigenschaften aufweisen. Vielfach vereinigen die Interpolymeren in sich die Eigenschaften ihrer Komponenten.

Das erste Anzeichen für eine Veränderung der unter Schwingmahlung bearbeiteten Produkte durch Pfropfung ist im Falle der bei beschriebenen Versuchen verwendeten Monomeren der Farbwechsel. Die Polyamidpulver, die anfänglich farblos sind, erhalten während der Pfropfung insbesondere in Anwesenheit von Akrylnitril eine gelbliche Farbe.

Die hergestellten Polyamidinterpolymeren wurden besonders auf die Veränderung der röntgenographisch bestimmten übermolekularen Struktur (Kristallinität), der Löslichkeit und der Wärmebeständigkeit untersucht.

4.1. *Veränderungen der Kristallinität der Polyamide während der Pfropfung*

Die Veränderung der Kristallinität während der Schwingmahlpfropfung wurde röntgenographisch verfolgt. Zu diesem Zweck wurde bei einer Mahldauer von 96 Stunden mit Akrylnitril und Styrol gepfropftes Polykaprolaktam untersucht und die Ergebnisse mit dem Ausgangsprodukt verglichen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 12 dargestellt.

Die Kurve (I) der röntgenographischen Aufnahme des ungemahlenen Polykaprolaktams zeichnet sich durch gut entwickelte kristalline Gebiete bei 5–15°, insbesondere zwischen 10–15° aus.

Die Kurven II und III der im flüssigen Medium mit Akrylnitril bzw. Styrol gepfropften Polykaprolaktame zeigen die allmähliche Amorphisierung des Ausgangspolyamids. Im Falle des mit Akrylnitril gepfropften Produkts (Kurve II) stellt man im Vergleich zu dem Ausgangspolyamid eine deutliche Veränderung des kristallinen Gitters fest. Mit Styrol bei der gleichen Mahldauer gepfropftes Polymeres (Kurve III) läßt eine noch tiefer gehende Veränderung erkennen.

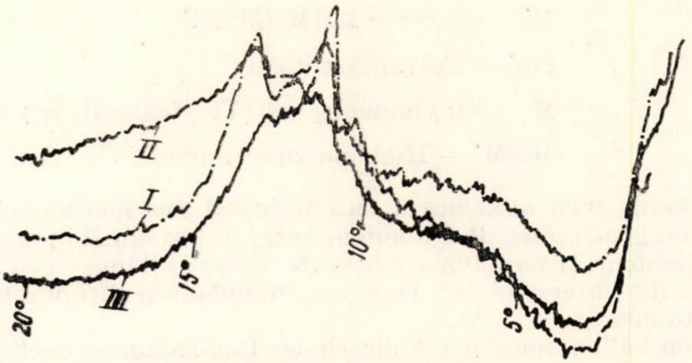


Abb. 12. — Röntgenspektrum des mit Akrylnitril und Styrol gepfropften Polyamids (Kurven II, III) im Vergleich zu dem Ausgangspolyamid (Kurve I).

Nach ihrem Kristallinitätsgrad kann man die Pfropfpolymeren in folgende Reihe anordnen :

Ausgangspolyamid > Mit Akrylnitril gepfropftes Polyamid > Mit Styrol gepfropftes Polyamid

Dieses Verhalten wird allerdings durch die Wechselwirkung mehrerer Faktoren, wie physikalischer Zustand und chemische Struktur des Monomeren, und der mechano-chemisch synthetisierten Ketten, die Länge und die Häufigkeit der gepfropften Zweige usw. bestimmt.

4.2. *Veränderung der Löslichkeit der Interpolymeren im Vergleich zu der von den entsprechenden Homopolymeren*

Die Löslichkeit der mit dem benutzten Monomeren gepfropften Polyamide wurde mit der des Ausgangspolyamids und der des entsprechenden Homopolymeren verglichen. Wie erwartet, liegt die Löslichkeit im allgemeinen zwischen den Lösungsverhalten der beiden Homopolymeren; wenn diese ein gemeinsames Lösungsmittel haben, dann lösen sich darin auch die Interpolymeren.

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Untersuchungen der Löslichkeit des mit Akrylnitril gepfropften Polyamids zusammengestellt. Wie schon gezeigt wurde, läßt sich in diesem Falle das Interpolymere in zwei Fraktionen zerlegen : eine in DMF unlösliche Fraktion, die in ihren Eigenschaften dem Polykaprolaktam ähnlich ist, und eine in diesem Lösungsmittel lösliche Fraktion, die sich in ihrer Löslichkeit dem Polyakrylnitril nähert. Die in Tabelle 9 vorgelegten Ergebnisse wurden für die in Dimethylformamid unlösliche Fraktion eines bei 48 Stunden gepfropften Produktes erhalten. Es ergibt sich in diesem Falle ein intermediäres Verhalten zwischen den beiden Homopolymeren, indem die durch Pfropfung eingeführte Menge Polyakrylnitril die Löslichkeit des Interpolymeren in dem für den Polyamidanteil charakteristischen Lösungsmittel herabsetzt.

Tabelle 7

Löslichkeit des mit Akrylnitril gepfropften Polykaprolaktams im Vergleich zu den entsprechenden Homopolymeren
Lösungsdauer: 24 Std.; Verhältnis Polymeres: Lösungsmittel: 1 : 10

Lösungsmittel	m-Kresol	Ameisensäure	Schwefelsäure	Dimethylformamid
Polykaprolaktam	löslich 100 %	löslich 100 %	löslich 100 %	Quellung 8,52
Mit Akrylnitril gepfropftes Polykaprolaktam*)	löslich 70,28 %	löslich 82,87 %	löslich 52,24 %	unlöslich

*) Es wurde die in DMF lösliche Fraktion untersucht

In entsprechender Weise wurden die Löslichkeitseigenschaften des mit Styrol gepfropften Produktes untersucht, wobei in diesem Falle die in Benzol unlösliche Fraktion verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengestellt

Tabelle 8

Löslichkeit des mit Polystyrol gepfropften Polykaprolaktams im Vergleich zu den entsprechenden Homopolymeren
Lösungsdauer: 24 Std.; Verhältnis Polymeres: Lösungsmittel = 1 : 10

Lösungsmittel	m-Kresol	Ameisensäure	Schwefelsäure	Toluol	Benzol
Polykaprolaktam	löslich 100 %	löslich 100%	löslich 100 %	unlöslich	unlöslich
Mit Styrol gepfropftes Polykaprolaktam	löslich 21,43 %	löslich 61,83 %	Quellung 27,28 %	Quellung 54,20 %	unlöslich
Polystyrol	löslich 100 %	unlöslich	löslich 100 %	löslich 100 %	löslich 100 %

Es zeigt sich, daß mit Polystyrol gepfropftes Polyamid im Vergleich zu den Homopolymeren eine beschränkte Löslichkeit aufweist.

4.3. *Wärmebeständigkeit der Interpolymeren im Vergleich zu den entsprechenden Homopolymeren*

Die Wärmebeständigkeit der Pfropfpolymeren im Vergleich zum Ausgangspolyamid und dem die gleiche Zeit gemahlenen Polyamid wurde mikroskopisch unter Benutzung eines Heiztisches nach Boetius verfolgt.

Es wurde gefunden, daß alle untersuchten Produkte im Bereich niederer Temperaturen in den Grenzen des Erweichungsbereiches ähnliches Verhalten zeigen. Man stellt jedoch fest, daß durch Schwingmahlung oder auf dem Wege der Pfropfung Produkte entstehen, deren Erweichungsbereiche mit zunehmender Mahldauer sinken.

Bei höheren Temperaturen, die dem Schmelzbereich entsprechen, weisen die genannten Produkte spezifische Verhalten auf. Die Einführung von PAN in die Polyamidketten hat zum Beispiel zur Folge, daß der Schmelzbereich verschwindet und die thermische Spaltung bei niedrigeren Temperaturen beginnt als im Falle der Homopolymeren (Tabelle 9). Auch die an Styrolpolymeren gemachten Beobachtungen führen zu ähnlichen Ergebnissen, wobei jedoch hervorzuheben ist, daß der Schmelzbereich im Falle der Pfropfung mit Polystyrol erhalten bleibt, weil sowohl Polykaprolaktam als auch Polystyrol denselben Schmelzbereich aufweisen (Tabelle 10).

Tabelle 9

Thermisches Verhalten der mit PAN gepfropften Polymeren im Vergleich zu den Homopolymeren

Polymere	Ausgangsfarbe	Erweichungsbereich °C	Schmelzbereich °C	Bereich der thermischen Spaltung °C	Bereich der Verkohlung °C
Polykaprolaktam ungemahlen	weiß	160–180	180–212	212–268	268–280
Polykaprolaktam 48 Std. mit PAN gepfropft	gelb	200–220	—	220–230	230–240
PAN	weiß	180–220	—	220–295	295–310

Tabelle 10

Thermisches Verhalten der mit Polystyrol gepfropften Polymeren im Vergleich zu den Homopolymeren

Polymere	Ausgangsfarbe	Erweichungsbereich °C	Schmelzbereich °C	Bereich der thermischen Spaltung °C	Bereich der Verkohlung °C
Polykaprolaktam ungemahlen	weiß	160–180	180–212	212–268	268–280
Polykaprolaktam 48 Std. mit PSt gepfropft	schwach grau	160–215	215–228	228–235	235–360
Polystyrol	weiß	150–200	200–220	240–360	—

SCHLUSSFOLGERUNGEN

1. Die Zusammensetzung der mit PAN im flüssigen Medium gepfropften Polyamide ist von der Mahldauer und nur wenig von der Konzentration des Monomeren abhängig.

2. Durch Extraktion des mit AN gepfropften Polyamids wurden zwei Fraktionen erhalten : eine in DMF unlösliche Fraktion, deren Eigenschaften denen des Polykaprolaktams ähnlich sind, und eine in DMF lösliche Fraktion.
3. Die Pfropfung mit Akrylnitril ist nicht von einer Homopolymerisation begleitet. Während der Pfropfung findet eine Abspaltung von $\dot{C}\equiv N$-Radikalen statt.
4. Mit AN gepfropfte Polykaprolaktame wurden durch Stickstoffbestimmungen und IR-Spektren charakterisiert.
5. Die Pfropfung des Polykaprolaktams mit Styrol ist von denselben Faktoren wie die mit AN abhängig.
6. Die Hauptreaktion ist die Pfropfung ; daneben geht eine Homopolymerisation vor sich.
7. Die mit Polystyrol gepfropften Polyamide wurden durch Ermittlung der Abnahme des Polyamid-Stickstoffgehaltes sowie durch IR-Spektren charakterisiert.
8. Alle Pfropfungsreaktionen verlaufen als Radikalkettenreaktionen.
9. Röntgenographische Untersuchungen zeigen, daß die Pfropfungsreaktionen eine Desorientierung der übermolekularen Struktur hervorrufen.
10. Die Veränderungen der Löslichkeits- und Wärmebeständigkeitseigenschaften der Mahl- und Pfropfungsprodukte zeigen, daß die Pfropfung mit erheblichen strukturellen Veränderungen verbunden ist.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1315—1321 (1966)

NOUVEAUX DIPHÉNYL-SULFONYL-URÉTHANES À SIGNIFICATION THÉRAPEUTIQUE, COMPOSÉS À ACTION ANTICANCÉREUSE *IN VIVO*

C. CHIRIŢĂ, CĂTĂLINA DEMETRESCU, VENERA ION, D. SELMICIU
et AL. MAVRODIN

Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté de Pharmacie
Bucarest

Reçu le 6 juin 1966

De nouvelles séries d'uréthanes aryliques de la classe des *p*-chloro-diphénylsulfones, *p*-bromo-diphénylsulfones et diphénylsulfones, composés à action cytostatique *in vivo*, ont été synthétisées. On discute les possibilités d'interrelations avec les biorécepteurs enzymatiques cellulaires, sur la base de la représentation de la structure électronique des composés au niveau moléculaire. La constitution des produits nouvellement obtenus est confirmée par une étude spectroscopique en infrarouge.

Dans une série de recherches antérieures [1,2] on a obtenu par synthèse, de nouvelles classes d'uréthanes, de la série des *p*-diphénylsulfones O-arylés et O-aryl-alcoylés. Parmi ces derniers, certains ont manifesté un puissant effet cancérolytique, en présentant de très bonnes perspectives pour leur utilisation avec succès dans le traitement du cancer expérimental. Les recherches effectuées sur des rats Wistar, tumorisés à divers sarcomes expérimentaux, [3,4] ont abouti à la conclusion que pour l'apparition d'un effect cytostatique chez les uréthanes dérivés de la diphénylsulfone, ce n'est pas seulement la fonction uréthane, de par sa nature, qui présente de l'importance, mais bien la structure du radical qui se lie à l'oxygène carbamique. Il paraît qu'une grande importance présente la distribution des densités électroniques dans la fonction uréthane, qui est puissamment influencée par la nature du radical, greffé à l'oxygène carbamique.

Dans des recherches antérieures sur les uréthanes O-arylés de cette classe, [1] on a établi certaines relations entre l'action pharmacodynamique et la structure du radical arylique. On constate, en général, que l'effet est prononcé lorsque la densité électronique de l'atome de carbone carbonylique de la fonction uréthane est minimum.

---

[1] C. Chiriţă, C. Demetrescu, I. Predescu et Al. Mavrodin, « Comunicările Sesiunii Ştiinţifice Jubiliare a Universităţii Bucureşti », 16 oct., 1964.

[2] Al. Mavrodin, C. Demetrescu et C. Chiriţă, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 1001 (1965).

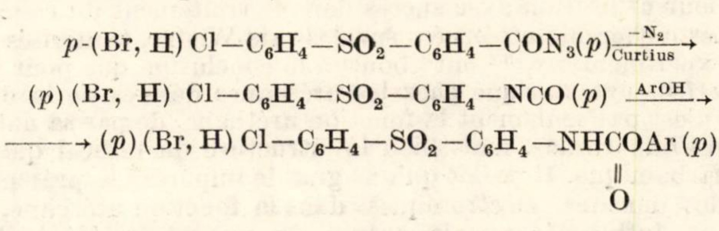
[3] C. Demetrescu, P. Gheorghiu, E. Görk, C. Chiriţă, Al. Mavrodin et A. Teitel, *Die Pharmazie* (*Berlin*), **10**, 634 (1965).

[4] A. Teitel, C. Demetrescu, E. Görk, C. Chiriţă, P. Gheorghiu et Al. Mavrodin, *Acta Biol. et Medica Germanica*, **15**, 329 (1965).

Pour l'analyse quantitative du rôle joué par l'O-arylation, on s'est proposé, dans le présent ouvrage, de synthétiser de nouvelles séries d'uréthanes, dérivés de la *p*-chloro-diphénylsulfone et respectivement de la *p*-bromo-diphénylsulfone et diphénylsulfone non substituée, O-arylés à divers composants mono-nitro-phénoliques. Nous avons choisi le substituant polaire nitro ($-NO_2$), introduit dans les positions clé du sextet aromatique de la molécule du phénol, pour varier ainsi la distribution de la densité électronique, avec une régularité nette.

Pour la sélection du composant nitro-phénolique, on est parti de l'idée d'intensifier l'activité par l'intermédiaire d'une structure qui s'est avérée efficiente dans certains médicaments, introduits déjà depuis longtemps dans la thérapie courante. C'est le cas, par exemple, du chloramphénicol, antibiotique à grande efficacité, à spectre large d'action, utilisé surtout dans le traitement de la fièvre typhoïde, de la brucellose, des rickettsioses et des infections des voies urinaires [5-6]. Il paraît que l'action particulière du chloramphénicol est due justement au composant *p*-nitrophénolique. Ce dernier s'est avéré également efficace dans la structure de certains médicaments à action métabolique stimulatrice. Les recherches de Magne et Cutting [7,8] soulignent l'importance présentée par la constitution du dinitrophénol dans l'accroissement du métabolisme tissulaire, sans exercer une action déprimante sur la respiration, comme le font d'autres inhibiteurs de la phosphorylation aérobiotique.

Pour synthétiser les nouveaux produits, on est parti de l'azide de l'acide diphénylsulfon-4-chloro-4'-carboxylique, de celle de l'acide diphénylsulfon-4-bromo-4'-carboxylique et de celle de l'acide diphénylsulfon-4'-carboxylique, qui ont été soumises à la dégradation Curtius en milieu de xylène anhydre, en présence de l'*ortho*-, du *méta*- et respectivement du *para*-nitrophénol, selon :



$$p\text{-(Br, H) Cl}-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-CON_3(p)\xrightarrow[\text{Curtius}]{-N_2}$$

$$(p)\,(\text{Br, H})\;Cl-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NCO\,(p)\xrightarrow{ArOH}$$

$$\longrightarrow (p)\,(\text{Br, H})\;Cl-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NH\underset{\overset{\|}{O}}{C}OAr\,(p),$$

où $Ar = -C_6H_4-NO_2(o)$; $-C_6H_4-NO_2(m)$; $-C_6H_4-NO_2(p)$.

Les produits obtenus se présentent, après purification, sous forme de poudres microcristallines, blanches ou blanches jaunâtre, à points de fusion nets et stables en temps. Leur constitution a été déterminée par analyse chimique et par une étude spectroscopique en infrarouge.

---

[5] T. R. Woodward, *Ann. Int. Med.*, **31**, 53 (1949).

[6] J. E. Smadel et Elisabeth B. Jackson, *Science*, **106**, 418 (1947).

[7] M. Magne, A. Mayer et L. Plantephol, *J. Amer. Med. A.*, **101**, 193 (1933).

[8] W. C. Cutting, H. C. Mehrtens et H. L. Tainter, *J. Amer. Med. A.*, **101**, 193, (1933).

CONFIRMATION DE LA STRUCTURE DES PRODUITS PAR ANALYSE SPECTRALE EN INFRAROUGE

Afin de confirmer la structure proposée par voie chimique, on a effectué une étude spectroscopique en infrarouge, dans le domaine spectral compris entre 400 et 4000 cm $^{-1}$. Le spectre a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre automatique, à double faisceau, de type UR_{10}, en utilisant la technique du double pastillage en bromure de potassium.

On présente le spectre de l'un des dérivés, le dérivé n° 2, où apparaissent les bandes des principaux groupes, actives en infrarouge. Les autres produits étant des isomères de position, leurs spectres sont très ressemblants.

Dans le spectre du composé n° 2 (fig. 1), on a pu faire les attributions suivantes :

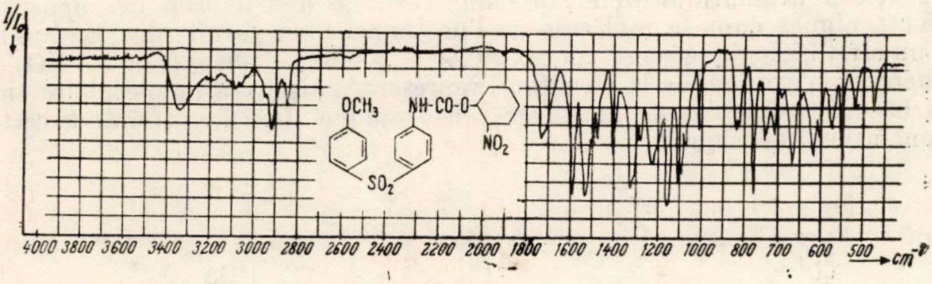


Fig. 1

— la bande correspondant à la vibration de valence symétrique du groupe des sulfones $-SO_2-$, située à 1160 cm $^{-1}$;

— la bande correspondant à la vibration de valence asymétrique du groupe des sulfones, située à 1325 cm $^{-1}$;

— la bande correspondant à la vibration de déformation du groupe des sulfones $-SO_2-$, située à 525 cm $^{-1}$.

L'existence du groupe uréthane est confirmée par la présence des bandes suivantes :

— la bande correspondant à la vibration de valence du carbonyle $C=O$, située à 1735 cm $^{-1}$;

— la bande correspondant à la vibration de valence de la liaison NH, située à 3340 cm $^{-1}$.

La présence du groupe nitro $-NO_2$ est confirmée par l'existence d'une bande, très intense, correspondant à la vibration de valence de ce groupe, située à 1350 cm $^{-1}$.

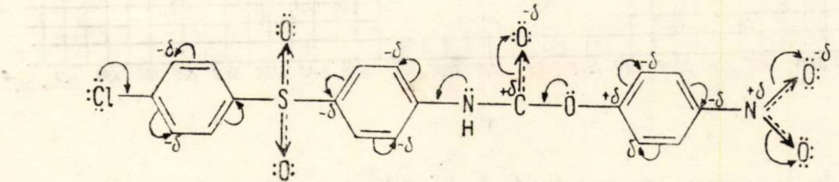
Dans le spectre étudié apparaissent également les bandes correspondant aux quatre vibrations fondamentales, actives en infrarouge, du phényle, à savoir les bandes situées à 680 cm $^{-1}$ (déformation), à 1015 cm $^{-1}$ (déformation) et à 3090 cm $^{-1}$ (valence), correspondant aux vibrations des liaisons $C-H$ de la molécule du phényle, et la bande située à 1475 cm $^{-1}$, due à la vibration de valence de la liaison $C-C$ du phényle.

Ces données démontrent que l'étude spectroscopique en infrarouge confirme exactement la structure des composés de cette classe, vérifiée par analyse chimique.

A la réalisation des spectres en infrarouge a collaboré l'ingénieur O. Stroescu du Centre de Biologie Moléculaire et de Radiobiologie du Ministère de la Santé et des Prévoyances Sociales ; à l'interprétation des bandes spectrales nous avons bénéficié de l'aide du professeur Dr D. Bîrcă-Gălățeanu de l'Institut Polytechnique « Gh. Gheorghiu Dej » de Bucarest. Nous les remercions vivement pour leur collaboration.

DISCUSSION SUR LA RELATION ENTRE LA STRUCTURE ET L'EFFET THÉRAPEUTIQUE

L'introduction du substituant polaire nitro dans les positions clé du sextet aromatique détermine une certaine distribution des densités électroniques dans la molécule de l'uréthane. Cela paraît plus favorable à un effet biologique accru, au cas où Ar $= p-NO_2-$phényle ou $o-NO_2-$phényle. L'examen de la structure, représentée au niveau moléculaire sur la base des données de la théorie électronique (fig. 2), conduit à cette conclusion théorique :

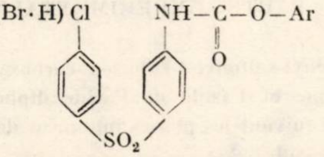


On a indiqué dans cette représentation les effets de déplacement électromère, ainsi que les effets inductifs, qui se font sentir le long de la molécule étudiée, comme suite des influences réciproques des atomes. Dans le centre biologiquement actif de la molécule, représenté par l'atome de carbone de la fonction carbonyle, la densité électronique est minimum. Cela nous permet de supposer que l'O-arylation au $(p)-NO_2-$, respectivement à l'$(o)-NO_2-$phénol, pourrait favoriser, par mécanisme compétitif, une meilleure interrelation avec les biorécepteurs enzymatiques cellulaires, en exerçant un certain freinage de la mitose. C'est pourquoi on a supposé que nos produits pourraient être utilisés, après des expérimentations approfondies, *in vivo*, dans la chimiothérapie du cancer. A l'effet thérapeutique escompté conduit également la concurrence entre l'action de certains composants, à effet biologique évident. Ainsi, dans la molécule des nouveaux produits se réunissent la structure uréthane, dont on sait qu'elle peut exercer une action antimitotique dans certaines formes de cancer (miélomes, leucémies), le composant actif *p*-chloro-, respectivement *p*-bromodiphénylsulfone, qui peut contribuer à l'accroissement de l'action biologique, due aux effets de polyconjugaison de type $\pi-\pi$ et $\pi-p$ ou de hyperconjugaison de type $\pi-\sigma$ et le radical *ortho-*, *méta-* et respectivement *para*-nitrophényle, également intéressant du point de vue thérapeutique, ainsi que nous l'avons mentionné précédemment.

L'action cytostatique des nouveaux composés a été étudiée à la Chaire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Bucarest, par le Professeur Dr A. Teitel, le maître de conférences Dr P. Gheorghiu et le Dr Erika Görk, sur des lots de rats Wistar, tumorisés au sarcôme de Guérin. Les résultats de cette étude systématique, ainsi que les conclusions de l'étude histopathologique, effectuée par le maître de conférences Dr Gr. Pambuccian, forment l'objet d'un ouvrage à part.

Les recherches effectuées jusqu'à présent sur des lots, totalisant 60 rats, ont conduit à la conclusion que l'N–[4-(4′-chloro-phényl-sulfonyl-)-phényl]-O-(*p*)-nitrophényl-uréthane, en concentration de 4.10^{-4} M, produit

Tableau synoptique des produits synthétisés



Nº	Ar	Formule et poids moléculaire	Point de fusion et solvant de crist.	Rendement	Calculé	Trouvé
					N %	
1	$-C_6H_4-NO_2$(*o*)	$C_{19}H_{13}O_6N_2SCl$ (432,833)	156° (acide acétique dilué)	65 %	6,47	6,47
2	$-C_6H_4-NO_2$ (*m*)	$C_{19}H_{13}O_6N_2SCL$ (432,833)	172° (acide acétique dilué)	60 %	6,47	6,66
3	$-C_6H_4-NO_2$ (*p*)	$C_{19}H_{13}O_6N_2SCL$ (432,833)	189° (xylène)	70 %	6,47	6,58
4	$-C_6H_4-NO_2$ (*o*)	$C_{19}H_{13}O_6N_2SBr$ (477,292)	120° (acide acétique dilué)	50 %	5,87	5,90
5	$-C_6H_4-NO_2$ (*m*)	$C_{19}H_{13}O_6N_2SBr$ (477,292)	113° (acide acétique dilué)	57 %	5,87	5,87
6	$-C_6H_4NO_2$ (*p*)	$C_{19}H_{13}O_6N_2SBr$ (477,292)	280° (acide acétique dilué)	71 %	5,87	5,99
7	$-C_6H_4-NO_2$ (*o*)	$C_{19}H_{14}O_6N_2S$ (398,386)	114° (acide acétique dilué)	59 %	7,03	7,11
8	$-C_6H_4-NO_2$ (*m*)	$C_{19}H_{14}O_6N_2S$ (398,386)	129° (acide acétique dilué)	68 %	7,03	7,08
9	$-C_6H_4-NO_2$ (*p*)	$C_{19}H_{14}O_6N_2S$ (398,386)	116° (acide acétique dilué)	72 %	7,03	7,04

la guérison complète des animaux d'expérience, en 3—4 jours après le commencement du traitement. Le produit N-[4-[4'-chloro-phényl-sulfonyl)-phényl]-O-(*m*)-nitrophényl-uréthane produit le même effet, mais à un intervalle de 8 à 9 jours, depuis le début de l'administration de la substance.

La toxicité des composés, étudiée sur des souris blanches, s'est avérée extrêmement réduite, de l'ordre de 710 mg/kg corps. Les autres produits n'ont pas été encore étudiés.

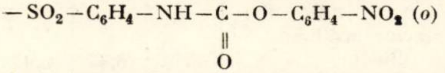
Les recherches continuent, afin de synthétiser de nouveaux composés, dérivés de cette classe, et d'étudier la relation précise entre l'effet thérapeutique et la variation de la structure du radical arylique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'azide de l'acide diphényl-sulfonyl-4-chloro-4'-carboxylique, l'azide de l'acide diphényl-sulfonyl-4-bromo-4'-carboxylique et l'azide de l'acide diphényl-sulfonyl-4'-carboxylique ont ésté synthétisées par nous, en suivant les phases indiquées dans des ouvrages antérieurs [9] par le professeur Al. Mavrodin et coll.

Nous présentons comme illustration la synthèse de trois des produits nouvellement synthétisés. Quant aux autres, les caractéristiques et les données analytiques sont présentées dans le tableau synoptique ci-joint.

I. L'N—[4—(4'-chloro-phényl-sulfonyl)-phényl]-(*o*)-nitıophényl-uréthane : $Cl-C_6H_4-$

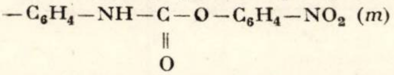


$-SO_2-C_6H_4-NH-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-O-C_6H_4-NO_2$ (*o*)

0,5 g (1 mmole) d'azide de l'acide diphényl-sulfonyl-4-chloro-4'-carboxylique ont été dissous dans 20 ml d'*o*-xylène anhydre et refluxés avec 0,21 g (1 mmole) d'*o*-nitrophénol, pendant 45 minutes. La solution bouillante a été filtrée et ensuite fortement refroidie. Des cristaux blanc jaunâtre d'uréthane se sont déposés, au p.f. =156° (acide acétique — eau), solubles en acide acétique, éthanol, méthanol, acétone, insolubles en éther de pétrole, ligroïne, xylène, toluène.

Analyse : $C_{19}H_{13}O_6N_2$ SCl *Calculé* : N = 6,47 %
Trouvé : N = 6,47 %

II. L'N-[4-(4'-chloro-phényl-sulfonyl)-phényl]-*m*-nitrophényl-uréthane: $Cl-C_6H_4-SO_2-$

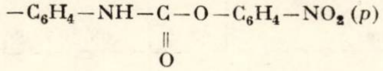


$-C_6H_4-NH-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-O-C_6H_4-NO_2$ (*m*)

0,5 g (1 mmole) d'azide de l'acide diphényl-sulfonyl-4-chloro-4'-carboxylique et 0,21 g (1 mmole) de *m*-nitrophénol dissous en 20 ml d'*o*-xylène anhydre ont été refluxés pendant 50 minutes. La solution bouillante a été filtrée et ensuite fortement refroidie. On a obtenu des cristaux blancs d'uréthane, au p.f. =172° (acide acétique-eau), solubles en acide acétique, méthanol, éthanol, éther, insolubles en eau, ligroïne, éther de pétrole.

Analyse : $C_{19}H_{13}O_6N_2SCl$ *Calculé* : N 6,47 %
Trouvé : N 6,66 %

III. L'N-[4-(4'-chloro-phényl-sulfonyl)-phényl]-*p*-nitrophényl-uréthane $Cl-C_6H_4-SO_2-$



$-C_6H_4-NH-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-O-C_6H_4-NO_2$ (*p*)

---

[9] AL. MAVRODIN, V. ZOTTA, C. DEMETRESCU, D. OȚELEANU, C. CHIRIȚĂ, A. MORAIT et E. LEHENE, *Die Pharmazie* (*Berlin*), **7**, 448 (1964).

0,5 g (1 mmole) d'azide de l'acide diphényl-sulfonyl-4-chloro-4'-carboxylique et 0,21 g (1 mmole) de *p*-nitrophényle, dissous en 20 ml d'*o*-xylène anhydre ont été refluxés pendant 1 h. La solution a été filtrée et refroidie et après l'élimination du solvant se sont formés de cristaux blanc jaunâtre, au p.f. = 189° (*o*-*xy* lène), solubles en méthanol, éthanol, acide acétique, dioxane, acétone, insolubles en eau, ligroïne, éther de pétrole.

Analyse : $C_{19}H_{13}O_6N_2SCl$ *Calculé* : N 6,47 %
Trouvé : N 6,58 %

CONCLUSIONS

On synthétise dans le présent ouvrage trois nouvelles classes d'uréthanes O-arylés au radical *o*-, *m*-, *p*-nitrophényle, par l'application de la réaction de dégradation Curtius sur les azides des acides 4-chloro-diphényl-sulfonyl-4'-carboxylique, 4-bromo-diphényl-sulfonyl-4'-carboxylique et diphényl-sulfonyl-4'-carboxylique, en présence de nitrophénols (*o*, *m*, *p*). La structure des produits obtenus a été confirmée par analyse chimique et à l'aide de la spectroscopie en infrarouge. Certaines relations entre la structure et l'action thérapeutique, dans la lumière des théories électroniques, sont discutées.

[illegible] et [illegible] de l'acide [illegible] et [illegible] de p-nitrophényle [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]

[illegible]

On sait que les [illegible] que [illegible] groupe [illegible] [illegible] O et S [illegible] [illegible] de la réaction de condensation [illegible] les acides [illegible] sulfones [illegible] [illegible] phényl [illegible] [illegible] La structure des produits obtenus [illegible] et à l'aide de [illegible] [illegible] structure et l'action fluorogénique dans le domaine des [illegible] [illegible] sont discutées.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1323—1326 (1966)

ÜBER DAS PAPIERCHROMATOGRAPHISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE VERHALTEN DER 1-METHYLNAPHTHALIN-4-SULFONSÄURE

J. REICHEL und B. BADER

aus dem Laboratorium für Farbstoffe und Zwischenprodukte der Technischen Hochschule, Timişoara

Eingegangen am 2. Juni 1966

Es wurde die 1-Methylnaphthalin-4-sulfonsäure auf verschiedenen Wegen dargestellt und anschließend ihr papierchromatographisches und spektroskopisches Verhalten untersucht, im Vergleich mit dem der Naphthalin-1-sulfonsäure.

Im Rahmen der Arbeiten über sulfonierte Methylnaphthaline, [1,2] untersuchten wir das papierchromatographische und spektroskopische Verhalten des 1-Methylnaphthalin-4-natriumsulfonats, im Vergleich mit dem des Naphthalin-1-magnesiumsulfonats, um weitere Einblicke über den Einfluß der Methylgruppe auf die R_f-Werte und auf die UV-Absorption zu gewinnen, sowie um breitere experimentelle Grundlagen auf diesem Gebiet zu sichern.

MATERIALIEN

Die *1-Methylnaphthalin-4-sulfonsäure* ließ sich am besten durch die Sulfonierung de 1-Methylnaphthalins mit dem Dioxan-SO_3-Addukt[3] herstellen. [4] Man mußte jedoch mit wesentlich größeren Mengen Lösungsmittel arbeiten und die Reaktionstemperatur nicht über 20° ansteigen lassen, um wenigstens Ausbeuten bis 75 % zu erhalten.

Das wäßr. Natriumsalz wurde fünfmal aus 80 %igem Äthanol umkristallisiert. Die Feuchtigkeit des Präparats betrug 0,02 %. Der Schmelzpunkt des Sulfochlorids war 80 – 81°, der des Sulfonamids 174 – 176°.

Die *Naphthalin-1-sulfonsäure* wurde als Magnesiumsalz ebenfalls fünfmal aus wäßr. Äthanol umkristallisiert. Die Feuchtigkeit dieses Präparats betrug 0,03 %.

---

[1] J. REICHEL, A. BALINT, A. DEMIAN und W. SCHMIDT, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 751 1964).

[2] A. DEMIAN und J. REICHEL, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 263 (1966).

[3] E. E. GILBERT, *Chem. Rev.*, **62**, 549 (1962); C. M. SUTER, P. B. EVANS und J. M. KIEFER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 538 (1938).

[4] E. IU. GUDRINIEDZE und I. E. LIELBRIEDIS, *Latvijas Universitates Raksti, Kimias Fakultate*, **15**, 291 (1957).

PAPIERCHROMATOGRAPHISCHE ASPEKTE

Es wurde nach der absteigenden Variante gearbeitet, unter photographischer Fixierung der mit wäßriger Magnesiumsulfatlösung entwickelten und nach vorheriger ultravioletter Bestrahlung luminiszierenden Substanzflecken.[5]

Die Arbeitsmethode war dieselbe, wie sie in unserer vorangehenden Mitteilung[2] beschrieben wurde. Es sei noch erwähnt, daß die Entwicklung der Chromatogramme mit wäßr. Cadmiumchloridlösung (300 g/l) ebenfalls brauchbare Resultate ergab.

Die besten Ergebnisse werden durch Abbildung 1 dargestellt:

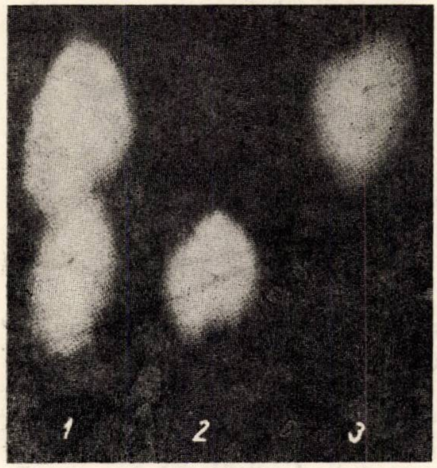


Abb. 1. — *1*, Gemisch der Substanzen 1-Methylnaphthalin-4-natriumsulfonat, 5γ, und Naphthalin-1-magnesiumsulfonat, 5γ; *2*, Naphthalin-1-magnesiumsulfonat, 5γ: *3*. 1-Methylnaphthalin-4-natriumsulfonat, 5γ.

Die chromatographische Trennung der Substanzgemische ist sehr eindeutig und kann zur Identifizierung der Verbindungen dienen. Der R_f-Wert des Naphthalin-1-sulfonats ist **0,33**, während der R_f-Wert des 1-Methylnaphthalin-4-sulfonats **0,24** beträgt. Hieraus berechnen sich die R_M-Werte[6] zu 0,31 für das Naphthalin-1-magnesiumsulfonat und zu 0,50 für das 1-Methylnaphthalin-4-natriumsulfonat.

Das Anwachsen der R_M-Werte bestätigt sich demnach auch in dieser homologen Reihe.

DIE ABSORPTIONSSPEKTREN DER VERBINDUNGEN

In Abbildung 2 werden die Absorptionskurven der untersuchten Verbindungen im ultravioletten Bereich zwischen 325 und 250 mμ dargestellt, während in Tabelle 1 die wichtigsten Absorptionswerte zusammengefaßt sind.

Alle Bestimmungen erfolgten in verd. wäßr. Lösungen von $2{,}105 . 10^{-3}$ bis $1{,}214 . 10^{-4}$ Mol/l, bei 25—26°, mit dem Spektralphotometer „Unicam" SP 800.

---

[5] G. v. Hornuff und E. Wienhaus, *Wiss. Zeitschr. TH Dresden*, **11**, 443 (1962).

[6] E. C. Bate-Smith und R. G. Westall, *Biochim. Biophys. Acta*, **4**, 427 (1950); J. Franc und J. Jokl, *Coll. Czech., Chem. Comm.*, **21**, 1161 (1956).

Der graphischen Darstellung und den Zahlenwerten läßt sich entnehmen, daß durch die Einführung der Methylgruppe in die 4-Stellung der Naphthalin-1-sulfonsäure, die Strukturierung der längerwelligen

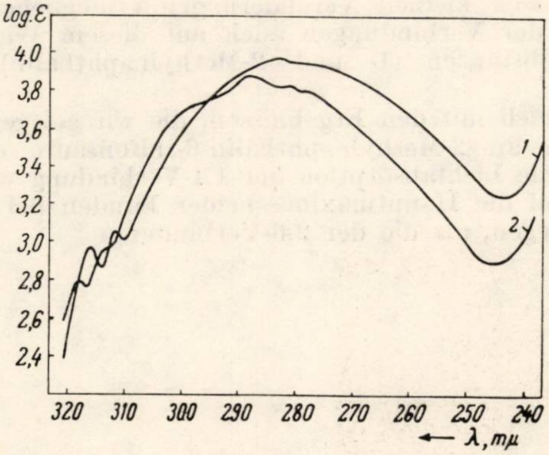


Abb. 2. — UV-Absorptionsspekstren des Naphthalin-1-magnesiumsulfonats (*1*) und des 1-Methylnaphthalin-4-natriumsulfonats (*2*) in wäßriger Lösung.

Tabelle 1

Absorptionsbanden in mμ (lo g ε)

	Naphthalin-1-magnesiumsulfonat	1-Methylnaphthalin-4-natriumsulfonat	1-Methylnaphthalin (in n-Hexan)[10,11]
^1L_b -Bande[7] x-Bande[8] (parallel zur Molekülachse polarisiert)[9]	2 Maxima bei 316 (2,96) 311, 3 (3,04) 1 Schulter bei 291 (3,86) 1 Wendepunkt bei 289 (3,90)	1 Maximum bei 318,2 (2,78) 2 Schultern bei 314 (2,94) 300 (3,70) 2 Wendepunkte bei 313 (2,95) 297(3,73)	charakteristisches Maximum bei 314
^1L_a -Bande[7] y-Bande[8] (senkrecht zur Molekülachse polarisiert)[9]	1 Maximum bei 282,5 (3,97) 1 Schulter bei 273 (3,91) 1 Wendepunkt bei 267 (3,94)	2 Maxima bei 288,5 (3,88) 280,5 (3,82) 1 Schulter bei 276,6 (3,80) 1 Wendepunkt bei 278 (3,80)	charakteristisches Maximum bei 280

---

[7] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **17**, 484 (1949); **19**, 101 (1951).

[8] G. N. Lewis und M. Galvin, *Chem Rev.*, **25**, 273 (1939); A. Kiss, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **11**, 85 (1957).

[9] D. S. Mc Clure, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1256, 1668 (1954); **24**, 1, (1956); H. Sponer und C. D. Cooper, *J. Chem. Phys.*, **23**, 646 (1955); zitiert nach H. A. Staab „Einführung in die theoretische organische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1956, S. 356–358.

[10] N. D. Cogheshall und A. S. Glassner, *Analyt. Chem.*, **21**, 550 (1949); *Chem. Abstr.*, **43**, 6542 (1949).

[11] N. G. Adams und D. M. Richardson, *Analyt. Chem.*, **23**, 129 (1951).

Bande undeutlicher wird, unter gleichzeitiger Verschiebung der weniger intensiv gewordenen Hauptmaxima beider Banden nach ein wenig längeren Wellen. Die Sulfonierung in 4-Stellung des 1-Methylnaphthalins bewirkt, wie man sieht, ähnliche Erscheinungen.

Diese an sich kleinen Veränderungen ermöglichen trotzdem die Identifizierung der Verbindungen auch auf diesem Wege, wie dies an einfacheren Substanzen (1- und 2-Methylnaphthalin) schon gezeigt wurde.[11]

Der Vergleich mit den Ergebnissen, die wir gelegentlich ähnlicher Untersuchungen an 2-Methylnaphthalin-6-sulfonsäure erhielten,[2] läßt erkennen, daß die Lichtabsorption der 1,4-Verbindung wesentlich intensiver erfolgt und die Hauptmaxima beider Banden bei etwas längeren Wellenlängen liegen, als die der 2,6-Verbindung.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1327—1332 (1966)

ÜBER EINE NEUE AZOKUPPLUNGSKOMPONENTE: DIE INDIGO-5′,5″-DISULFONYL-DIS-[2-AMIDO-5-NAPHTHOL-7-SULFONSÄURE]*

J. REICHEL und C. TĂRĂBĂŞANU

aus dem Laboratorium für Farbstoffe und Zwischenprodukte der Technischen Hochschule, Timişoara

Eingegangen am 24. Juni 1966

Es wurde die Amidierung des 5,5′-di-chlorsulfonierten Indigos mit 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure in organischen Lösungsmitteln untersucht. Das gebildete grüne Disulfonamidderivat, das wir Grünsäure nennen, besitzt Affinität für verschiedene Textilfasern. Durch Kupplung mit diazotierten aromatischen Aminen, sowohl auf der Faser als auch in Substanz, ergeben sich echte Färbungen von meist bordo bis braunen Nuancen.

Die Synthese von gemischten kondensierten Systemen ergibt in zahlreichen Fällen Verbindungen von interessanten Eigenschaften auch auf dem Farbstoffgebiet.

Die Einführung von indigoiden Komponenten in Azofarbstoffe wurde bisher noch nicht untersucht. Angesichts der besonderen Bedeutung dieser Strukturen in der Farbstoffchemie, erschien uns das Problem einer experimentellen Bearbeitung wert.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Ergebnisse unserer Untersuchungen betreffend die Verknüpfung von Indigo mit einer Aminonaphtholsulfonsäure, unter Zwischenschaltung von Sulfonamidbrücken.

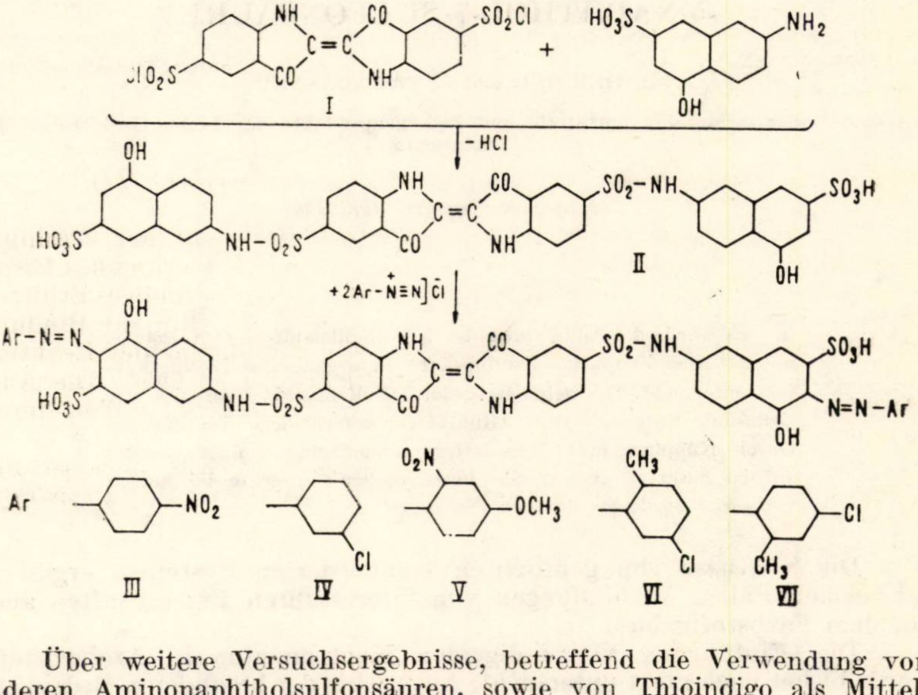
Die Synthese konnte durch die Amidierung des Indigo-5,5′-disulfochlorids mit der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure, der I-Säure, in einem organischen Lösungsmittel auf dem Rückfluß, unter guten Bedingungen verwirklicht werden. Die erhaltene Disulfonamidverbindung, für die wir die Benennung „Grünsäure" vorschlagen, erwies sich als ein ausgezeichneter grüner Farbstoff, besonders für das Färben von Wolle und Naturseide. Dank der gegebenen reaktiven Positionen in den Naphtholkomponenten der Grünsäure konnten, durch Kupplung mit diazotierten aromatischen Aminen, sowohl in Substanz, als auch auf Baumwolle oder Wolle, Azofarbstoffe von verschiedenen meist von bordoroten bis braunen Nuancen und mit ausgesprochen guten Echtheitseigenschaften der Färbungen, hergestellt werden.

---

* Zum Patent angemeldet O.S.I., Bukarest Nr. 51612/1966.

In Schema 1 werden der Reaktionsweg und die Strukturen der erhaltenen Verbindungen aus dieser neuen Klasse von Azofarbstoffen, mit einer indigoiden Mittelkomponente, formelmäßig wiedergegeben.

Schema 1



Über weitere Versuchsergebnisse, betreffend die Verwendung von anderen Aminonaphtholsulfonsäuren, sowie von Thioindigo als Mittelkomponente, wollen wir in Kürze berichten.

VERSUCHE UND ERGEBNISSE

Indigo-5,5'-disulfochlorid (*I*)

Diese Verbindung wurde am besten durch die Einwirkung von überschüssigem Thionylchlorid auf das Indigo-5,5'-dinatriumsulfonat in Dimethylformamid,[1] als Katalysator und zugleich als Lösungsmittel, unter halbstündigem Rühren bei 25° erhalten. Die Isolierung der Verbindung erfolgte durch Aufgießen auf ein Gemisch von Eis mit Kochsalz bei −5° und Filtrieren. Die Ausbeuten betrugen bis zu 90% d. Th. Schmp.: über 360°.

Analyse für $C_{16}H_8O_6N_2S_2Cl_2$ (I):

ber.: S 16,20; Cl 17,99%
gef.: S 16,07; Cl 17,71%

---

[1] H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **42**, 1653, (1959).

In einem Dreihalskolben, mit Rückflußkühler und Rührwerk, wurden 75 ml Dimethylformamid und 9,32 g Indigo-5,5′-dinatriumsulfonat, mit 5,95 g zutropfendem Thionylchlorid, 30 min lang bei 25°, kräftig gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf ein Gemisch von 300 g Eis und 50 g NaCl (bis −5°) geschüttet und schließlich filtriert. Das Filtrat war farblos. Ausbeute : 8,6 g Disulfochlorid.

Die Synthese ließ sich auch in anderen Lösungsmitteln — wie Chlorbenzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff — mit geringem Zusatz von Dimethylformamid, durch Erhitzen 30 min lang unter Rühren bei 75°, durchführen. Nach der Reaktion wurde das Lösungsmittel durch Destillation mit Wasserdampf oder unter vermindertem Druck entfernt. Die Ausbeuten waren in diesen Fällen zwischen 80—90 %.

Indigo-5′, 5″-disulfonyl-dis-[2-amido-5-naphthol-7-sulfonsäure] (II)

Die Amidierung des Indigo-5,5′-disulfochlorids mit der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure erfolgte ohne vorangehende Isolierung des Disulfochlorids (I) aus der Dimethylformamidlösung, durch 5stündiges Erhitzen auf dem Rückfluß, unter Zusatz von 15 Vol.-% Pyridin zur Bindung des sich entwickelnden Chlorwasserstoffs. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel durch Vakuumdestillation entfernt. Die Ausbeute an Grünsäure betrug, nach Auflösen in Wasser und Fällen durch Ansäuern unter NaCl-Zusatz, bis zu 75% d. Th.

Zur Analyse wurde die grüne Verbindung wiederholt umgelöst und gefällt, bis zur papierchromatographischen Reinheit des Präparats. Schmp. : über 360°.

Analyse für $C_{36}H_{24}O_{14}N_4S_4$ (II) :

ber. : N6,49 ; S14,85 %
gef. : N6,31 ; S14,72 %

Die Synthese wurde auch in Lösungen von Chlorbenzol und Chloroform, jeweils unter Pyridinzusatz, durchgeführt. Die besten Resultate ergaben sich jedoch in Dimethylformamid.

Das Reaktionsgemisch vom Disulfochlorid (I) wurde durch kurzes Erhitzen in offenem Ballon von den Thionylchloridresten befreit, nachher mit 10 ml Pyridin versetzt und anschließend mit 9,56 g portionsweise eingeführter I-Säure 4—5 Std. lang, unter Rühren, auf dem Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittelgemisch wurde nachher unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand mit 100 ml Wasser aufgenommen und, nach Zusatz von 10 g Kochsalz, durch Ansäuern mit Salzsäure wieder gefällt.

Zur weiteren Reinigung des Präparats kann derselbe Vorgang wiederholt werden. Die papierchromatographische Reinheitskontrolle erfolgte auf Whatman-1-Papier, am besten unter Verwendung eines Lösungsmittelgemisches von 25 Pyridin : 70 Acetessigester : 20 Wasser (Eluent F8).

Die Grünsäure (II) besitzt gute Affinität für Baumwolle, Wolle, Naturseide und die Polyamidfaser. Die lebhaften grünen Färbungen auf Wolle und Naturseide (Nuance C.I. 17), [2] die in der üblichen Weise erhalten wurden, sind sehr echt gegen Lichteinwirkung und verschiedene Naßbehandlungen, während die grünen Färbungen auf Baumwolle und der Polyamidfaser weniger echt sind. Sie eignen sich jedoch sehr gut als Vorlage für weitere Entwicklung auf der Faser.

---

[2] Colour Index, Ed. II., Bradford, 1958, Hue Indication Chart.

Die Grünsäure ließ sich mit Natriumdithionit und Natronlauge reduzieren, wobei sich eine gelb-braune Küpe ergab. Auf Baumwolle angewandt entwickelte sich, nach der üblichen Belüftung, dieselbe grüne Nuance. Es wurde bei Temperaturen von 20°, von 45° und von 60° gearbeitet. Die Ausfärbungen fielen jedoch in allen Fällen ungleichmäßig aus.

Die spektrophotometrische Untersuchung der Grünsäure ergab, wie aus Abbildung 1 hervorgeht, daß das Spektrum im allgemeinen einen weitgehenden additiven Charakter besitzt, unter geringfügiger Verschiebung des Absorptionsmaximums im langwelligen Bereich auf 610 mμ ($\varepsilon = 3100$), gegenüber 620 mμ ($\varepsilon = 4320$) im Indigocarmin (Indigo-5,5′-disulfonsäure).

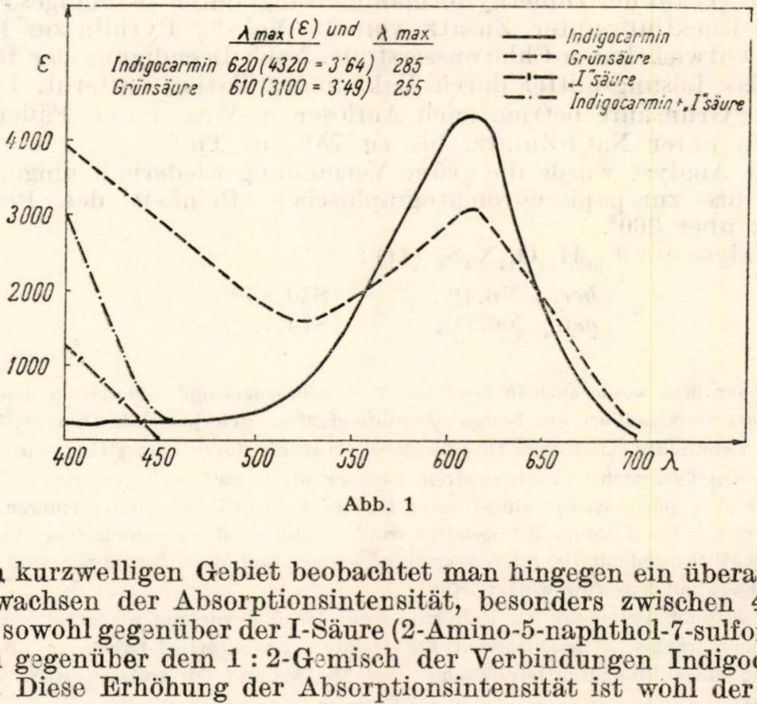


Abb. 1

Im kurzwelligen Gebiet beobachtet man hingegen ein überaus starkes Anwachsen der Absorptionsintensität, besonders zwischen 450 und 550 mμ, sowohl gegenüber der I-Säure (2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure), als auch gegenüber dem 1 : 2-Gemisch der Verbindungen Indigocarmin : I-Säure. Diese Erhöhung der Absorptionsintensität ist wohl der Acylierung der Aminogruppen in den I-Säureresten zuzuschreiben und bewirkt das Erscheinen der grünen Eigenfarbe der untersuchten Grünsäure.

Die Spektren wurden mit einem Spektralphotometer Unicam SP 800 aufgenommen. Die Vergleichssubstanzen waren : Indigocarmin „Merck" und I-Säure „Serva-Heidelberg". Die Konzentration der wäßr. Lösungen war zwischen $1{,}765 \cdot 10^{-4}$ und $7{,}25 \cdot 10^{-6}$ Mol/l. Vergleichsbasis : Wasser, Küvetten : 0,5—2 cm.

In Abbildung 1 fällt die ansteigende Linie der Absorptionskurve des Substanzgemisches von 450 mμ an mit der des Indigocarmins zusammen.

Kupplung der Grünsäure mit 4-Nitrophenyldiazoniumchlorid (III)

Die Kupplung der Komponenten erfolgte in der üblichen Weise, in gepufferter Lösung bei pH 8–9 und bei 5°. Der gebildete Farbstoff ließ sich aus der leicht angesäuerten Lösung durch Aussalzen in gut filtrierbarer Form und mit hoher Ausbeute (über 95%) isolieren.

Zu einer Lösung von 8,64 g Grünsäure (1/100 Mol) und 5 g wasserfreiem Na_2CO_3 in 50 ml Wasser, ließen wir langsam eine wäßr. Lösung des Diazoniumchlorids von 2,76 g 4-Nitranilin (1/50 Mol), unter Rühren bei 5° zufließen. Nach einstündigem Rühren wurde die Lösung leicht angesäuert und der gebildete Farbstoff mit NaCl ausgesalzen. Ausbeute 10 g Farbstoff.

Zur Analyse wurde die Verbindung dreimal aus Eisessig umkristallisiert. Verbindung: $C_{48}H_{28}O_{16}N_{10}S_4$ (III)

ber.: S 12,03, *gef.*: S 12,19%.

Der Farbstoff ergibt auf Baumwolle, Wolle, Naturseide und Polyamidfaser glänzende Färbungen von bräunlichen Bordorotnuancen, die hervorragend echt gegen Lichteinwirkung und gegen heiße alkalische Seifenbehandlung sind.

Die bräunliche Bordorotnuance (C.I. Nr. 26)[2] auf Baumwolle wird nach der üblichen Färbemethode für Direktfarbstoffe erzielt, während sich die bordoroten Nuancen (C.I. Nr. 34)[2] auf den erwähnten amidischen Fasern am besten aus schwach essigsauren Lösungen unter Glaubersalz-Zusatz, bei Temperaturen um 25°, ergeben.

Kupplung der Grünsäure mit diazotierten aromatischen Aminen auf der Textilfaser

Die mit der Grünsäure grundierten Textilien (Baumwolle, Naturseide und Polyamidfasern) wurden mit den wäßrigen Lösungen von verschiedenen diazotierten Aminen, unter Zusatz von Natriumkarbonat, bei Raumtemperaturen (um 20°) behandelt. Hierbei bildeten sich auf der Faser die entsprechenden Azofarbstoffe III–VII. Die Einzelheiten werden in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Aminderivat	Farbe auf Baumwolle	C.I. Nr.[2]	Lichtechtheit	Farbe auf Naturseide und Polyamidfaser	C.I. Nr.[2]	Lichtechtheit
III	bräunlichbordorot	26	7	bordorot	34	7
IV	braun	26	5	oliv	42	4
V	braun	26	5	braun	26	5
VI	rötlichviolett	10	6	rötlichviolett	10	5
VII	braun	26	7	braun	26	5

Alle Färbungen sind echt, sowohl gegen Lichteinwirkung, als auch gegen heiße alkalische Seifenbehandlung. Besonders die Kombination III erwies sich als überaus wertvoll.

Die Echtheitswerte wurden in der üblichen Weise geschätzt. Betreffend die Kombination III auf Naturseide und der Polyamidfaser bemerkten wir, daß die Nuancen, welche mit dem in Substanz vorgebildeten Farbstoff erzielt wurden, einen höheren Glanz und reineren Farbton zeigen. Dies erklärt sich durch die Tatsache, daß die erwähnten Fasern schon unter der Einwirkung der Diazoniumsalze einen wahrnehmbaren eigenen gelbbraunen Farbton entwickeln.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1333—1340 (1966)

POLYMERS WITH REACTIVE GROUPS. III. VISCOSIMETRIC STUDIES ON COPOLYMERS ACRYLIC ACID-N-VINYL-2-PYRROLIDONE

I. SCONDAC, A. ROMAN and M. DIMA

Institute of Macromolecular Chemistry "P. Poni", Jassy

Received February 7, 1966

A viscosimetric study on the copolymers acrylic acid-N-vinyl-2-pyrrolidone has been entered upon and the constants A and B of Fuoss' equation, the intrinsic viscosity at different ionic strengths m, $|\eta|_m$, $[\eta]_{m=\infty}$, $|\eta|_m = 0$, the constant K_w of Fikentscher's equation a.s.o. have been determined. The extrapolation method suggested by Pals and Herman can be applied satisfactorily to the copolymers studied by us.

The potentiometric[1] and viscosimetric[2] titration of the copolymers acrylic acid-N-vinyl-2-pyrrolidone (AA-VP) has been studied in former papers.

In the present one, a viscosimetric study of the same copolymers AA—VP is performed in point of the polymers concentration influence and of the saline effect on the viscosity aiming at determining certain characteristic constants of these ionogenic polymers.

RESULTS AND DISCUSSIONS

In a first series of viscosimetric measurements the reduced viscosity η_{sp}/c has been studied *versus* c (g/100 ml) concentration of the polymers. The curves $\eta_{sp}/c = f(c)$ where η_{sp}/c greatly increases with the decreasing of concentration c, are typical curves for the ionogenic polymers showing that copolymers AA—VP are macromolecular electrolytes (fig. 1). The plotting of $\eta_{sp}/c = f(c)$ by coordinates c/η_{sp} and $\sqrt{c}$ must lead to linear relationships, from whose equation the constants A and B of Fuoss'[3] empiric equation can be calculated for every type of ionogenic polymers :

$$\eta_{sp}/c = A/(1 + \mathrm{B}\sqrt{c}) \qquad (1)$$

For the copolymers AA—VP, the linearization $c/\eta_{sp} = f(\sqrt{c})$ has been obtained only for those copolymers in which the number of ionogen structural units of acrylic acid X (% mole) has been higher than 40 ($\mathrm{X} \geqslant 40$) (fig. 2). For $\mathrm{X} < 40$, the linearization has no more occurred, so much the more as X and c assume lower values (fig. 2). This linearization test permits well enough to delimit the cases in which the polyelectrolytes are subject or not to linearization $c/\eta_{sp} = f(\sqrt{c})$. As a matter of fact this difference in the behaviour of the copolymers AA—VP towards the linearization test can be observed with some difficulty, even from the curves in figure 1 where the curves for $X \geqslant 40$ are different from those where $X < 40$. In our opinion, this difference in the behaviour can be explained by the fact that from a certain X value onward the distance between two neighbouring carboxyl groups does not become large enough, respectively the negative electrostatic repulsion force not small enough, to stretch the macromolecular chain from the coil to the rod form, but only up to the intermediate elliptic form. This influences the low viscosity which, by a decrease in the polymer concentration cannot increase at the rate required by Fuoss (1) equation.

---

[1] M. Dima, I. Scondac and A. Roman, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 965 (1966).

[2] I. Scondac, A. Roman and M. Dima, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1229 (1966).

[3] R. M. Fuoss, *J. Polymer Sci.*, **3**, 603 (1948); **4**, 96 (1949).

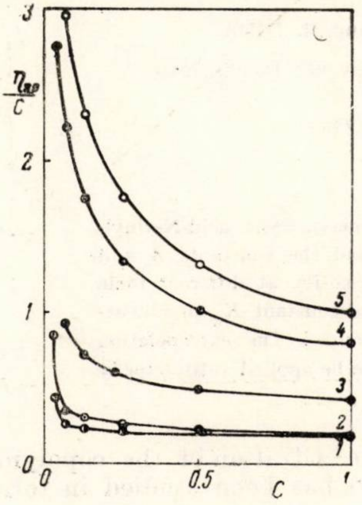


Fig. 1. — Relative viscosity η_{sp}/c *versus* c(g/100 ml) concentration of copolymers AA—VP : (1) AA—VP—23 ; (2) AA—VP—31 ; (3) AA—VP—41 ; (4) AA—VP—54 ; (5) AA—VP—67.

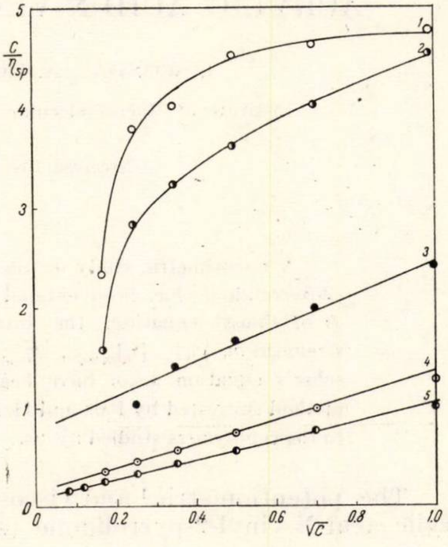


Fig. 2. — Fuoss' equation (1) test of copolymers AA—VP : (1) AA—VP—23 ; (2) AA—VP—31 ; (3) AA—VP—41 ; (4) AA—VP—54 ; (5) AA—VP—67.

For another series of viscosimetric measurements performed in 0.50 M KCl solutions, the intrinsic viscosity has been calculated by extrapolation of η_{sp}/c for $c = 0$ (fig. 3), the values being given in table 1. It is worth noting that the intrinsic viscosity dependence in regard of the number X of ionogen groups, that is $|\eta| = f(X)$, is a function representing an S-shaped curve (fig. 4). This shows that the average degree $\bar{n}$ of polymerization of the copolymers AA—VP depends not only on the quantity of the initiator and temperature, but also on the initial composition of the two monomers (acrylic acid and N-vinyl-2-pyrrolidone).

Table 1

The constants A and B of Fuoss'(1) equation, the intrinsic viscosity $|\eta|$ and K_w of copolymers AA−VP

Type of copolymer	Structural units of acrylic acid X (% mole)	Parameters of Fuoss' equation (1) $\eta_{sp}/c = f(c)$		Parameters of equation $c/\eta_{sp} = f(c)$		$\|\eta\|$	K_w
		A	B	a	b		
AA−VP−23	23	—	—	—	—	0.110	18.86
AA−VP−31	31	—	—	—	—	0.130	21.56
AA−VP−41	41	1.280	2.099	0.780	1.640	0.190	25.71
AA−VP−54	54	5.950	6.914	0.168	1.162	0.260	36.64
AA−VP−67	67	11.490	10.720	0.087	0.933	0.315	32.80

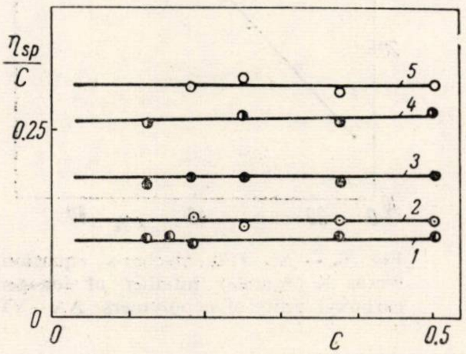


Fig. 3. — Relative viscosity η_{sp}/c *versus* c (g/100 ml) concentration in KCl 0.50 M of copolymers AA−VP : (11) AA−VP−23 ; (2) AA−VP−31 ; (3) AA−VP−41 ; (4) AA−VP−54 ; (5) AA−VP−67.

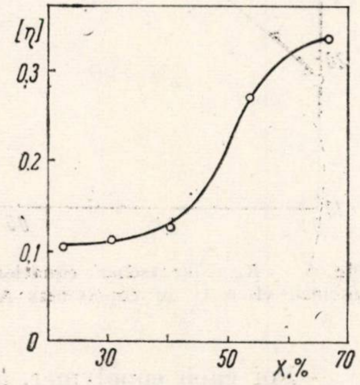


Fig. 4. — Intrinsic viscosity $|\eta|$ *versus* X (%mole) number of ionogen carboxyl units of copolymers AA−VP.

The same figure 3 data have permitted to calculate the constant K_w of the Fikentscher*) equation (table 1). The dependence of K_w on $|\eta|$ (fig. 5) and respectively on X (fig. 6) is linear and can be given by the following equations :

$$K_w = 85\,|\eta| + 10.2 \tag{2}$$

$$K_w = 0.44\ \mathrm{X} + 8.4 \tag{3}$$

In another series of viscosimetric measurements there has been made use of the extrapolation method suggested by Pals and Hermans, [4] which permits to obtain linear relationship in the study of ionogen polymers.

This method has also been applied by Oth [5] to his studies on the polymetacrylic acid.

---

*) $\log \eta_{rel}/c = 75\ K^2\ (1 + 1.5\ K.c) + K$

[4] Pals and Hermans, *Rec. Trav. Chim.*, **71**, 433 (1952).

[5] Oth, *Bull. Soc. Chim. belg.*, **63**, 393−14 (1954).

In our attemps to characterize viscosimetrically the copolymers AA—VP, a linear relationship between η_{sp}/c and c has been obtained (fig. 7 and 8).

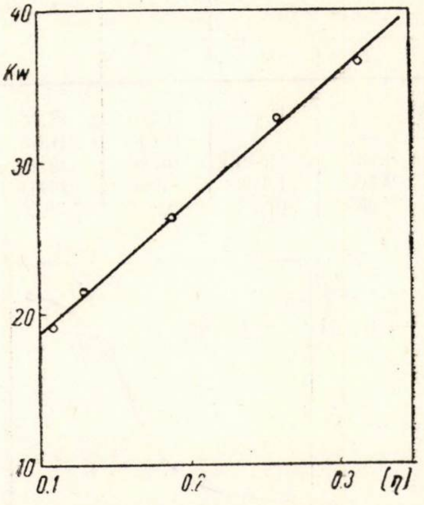


Fig. 5. — K_w (Fikentscher's equation) *versus* intrinsic viscosity of copolymers AA—VP.

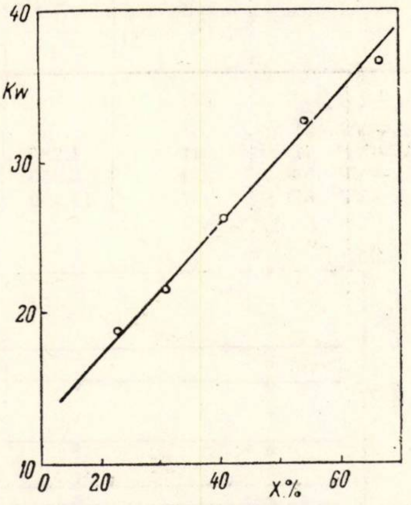


Fig. 6. — K_w (Fikentscher's equation) *versus* X (%mole) number of ionogen carboxyl units of copolymers AA—VP

For each copolymer, a family of straight lines are obtained which can be expressed by a single general equation of the following form:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = |\eta|_m + k\,|\eta|_m^2 \cdot c \tag{4}$$

where the constant k is proportional to $1/\sqrt{m}$ (table 2). For the copolymer

Table

The constants $|\eta|_{m=0}$, $|\eta|_{m=\infty}$ of Fuoss' equation (10) for

Type of copolymer	$K^+ = \mathrm{m}$ equiv/1	$\lvert\eta\rvert_m$	$\frac{1}{\lvert\eta\rvert m^2} \cdot \frac{\mathrm{d}\left(\frac{sp}{c}\right)}{\mathrm{d}c}$
AA—VP—41	0.03700	0.197	0.5927
	0.01850	0.230	1.0390
	0.00902	0.270	1.8670
	0.00463	0.325	3.0780
AA—VP—67	0.0411	0.420	3.020
	0.0208	0.520	6.013
	0.0104	0.680	9.305
	0.0052	0.870	15.218

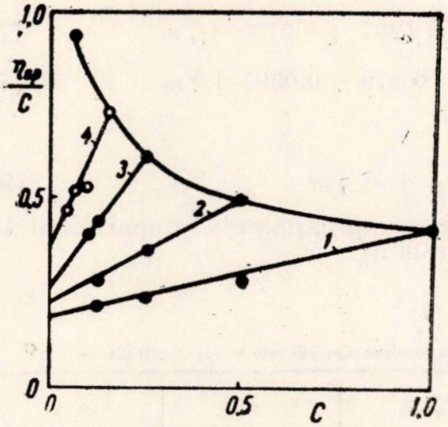


Fig. 7.—Reduced viscosity η_{sp}/c *versus* c(g/100 ml) concentration of copolymer AA—VP—41 at constant concentration of KCl: (1) $C_{KCl} = 0.0370$ M; (2) $C_{KCl} = 0.0185$ M; (3) $C_{KCl} = 0.0902$ M; (4) $C_{KCl} = 0.00463$ M.

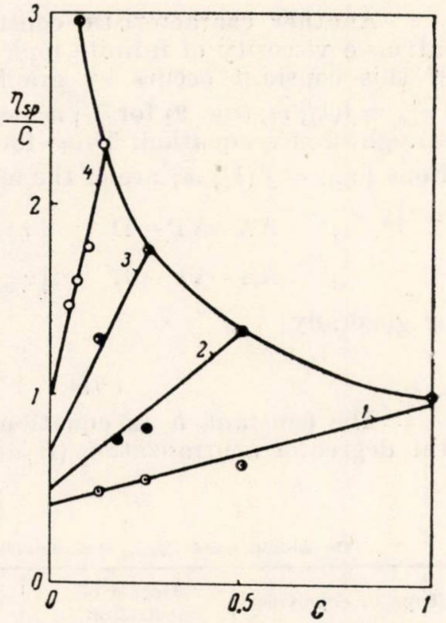


Fig. 8.—Reduced viscosity η_{sp}/c *versus* c(g/100 ml) concentration of copolymer AA—VP—67 at constant concentrations of KCl: (1) $C_{KCl} = 0.0471$ M; (2) $C_{KCl} = 0.0208$ M; (3) $C_{KCl} = 0.0104$ M; (4) $C_{KCl} = 0.0052$ M.

AA—VP under study, the general equation (4) assumes the particular form:

$$\text{AA—VP—41} \quad \frac{\eta_{sp}}{c} = |\eta|_m + \frac{0.165}{\sqrt{m}} |\eta|_m^2 \cdot c \tag{5}$$

$$\text{AA—VP—67} \quad \frac{\eta_{sp}}{c} = |\eta|_m + \frac{0.881}{\sqrt{m}} |\eta|_m^2 \cdot c \tag{6}$$

2

the copolymers acrylic acid-N-vinyl-2-pyrrolidone (AA-VP)

$1/\sqrt{m}$	$k\sqrt{m}$	$(\|\eta\|_m - \|\eta\|_{m=\infty})^{-1}$	$\|\eta\|_{m=0}$	$\|\eta\|_{m=\infty}$
5.20	0.1138	14.220	6.17	0.1267
7.35	0.1413	9.680		
10.52	0.1964	6.978		
14.66	0.2093	5.042		
4.95	0.6130	4.00	8.47	0.1700
6.94	0.8650	2.857		
9.80	0.9490	1.960		
13.86	1.0970	1.428		

Another characteristic constant of the ionogenic polymers is the intrinsic viscosity of infinite ionic strength $|\eta|_{m=\infty}$. The determination of this constant occurs by graphic extrapolation of the straight line $|\eta|_m = f(1/\sqrt{m})$ (fig. 9) for $1/\sqrt{m} = 0$ or by calculation from the same straight line's equation. Thus, for the copolymers AA−VP, the equations $|\eta|_m = f(1/\sqrt{m})$ are of the form (fig. 9):

$$\text{AA−VP−41} \qquad |\eta|_m = 0.1267 + 0.0135 \cdot 1/\sqrt{m} \tag{7}$$

$$\text{AA−VP−67} \qquad |\eta|_m = 0.170 + 0.0505 \cdot 1/\sqrt{m} \tag{8}$$

or generally

$$|\eta|_m = |\eta|_{m=\infty} + K/\sqrt{m} \tag{9}$$

The constant K in equation (9) is approximately proportional to the degree of neutralization (K/α, table 3),

Table 3

The constants K and $|\eta|_{m=\infty}$ of equation (9) for the copolymers acrylic acid-N-vinyl-2-pyrrolidone

Type of copolymer	Degree of neutralization	$\|\eta\|_{m=\infty}$	K	K/α
AA−VP−41	0.35	0.1267	0.0135	0.0386
AA−VP−67	0.35	0.170	0.0505	0.1440

The magnitude $|\eta|_m$ can also be determined by extrapolation at a nil ionic strength by Fuoss's relationship:

$$|\eta|_m = |\eta|_{m=\infty} + \frac{|\eta|_{m=0} - |\eta|_{m=\infty}}{1 + B\sqrt{m}} \tag{10}$$

The term $|\eta|_{m=0}$ of the equation (10) can be calculated by graphic or mathematic extrapolation of the straight lines $(|\eta|_m - |\eta|_{m=\infty})^{-1} = f|\sqrt{m}|$ for $m = 0$ (fig. 10, table 2).

For copolymers AA−VP the general equation (10) assumes the particular form:

$$\text{AA−VP−41} \qquad |\eta|_m = 0.1267 + \frac{6.17 - 0.1267}{1 + 443.8\sqrt{m}} \tag{11}$$

$$\text{AA−VP−67} \qquad |\eta|_m = 0.170 + \frac{8.47 - 0.170}{1 + 162.2\sqrt{m}} \tag{12}$$

One notices that the relationships (11), (12), respectively (10) lead to the relationships (7), (8) respectively (9) when $m \to \infty$. In this case we have:

$$\text{AA−VP−41} \qquad K = 6.17/443.8 = 0.0135 \tag{13}$$

$$\text{AA−VP−67} \qquad K = 8.47/162.2 = 0.0522 \tag{14}$$

or generally :

$$K = \frac{|\eta|_{m=0}}{B} \tag{15}$$

We point out that our measurements performed on copolymers AA—VP verify with enough accuracy Fuoss' empirical equations (1) and (10).

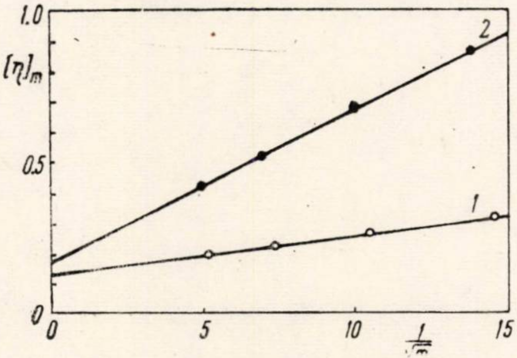


Fig. 9. — Intrinsic viscosity $|\eta|_m$ *versus* *m* concentration in KCl, of copolymers AA—VP : (1) AA—VP—41 ; (2) AA—VP—67.

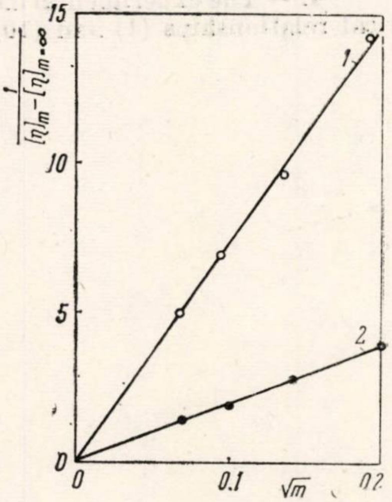


Fig. 10. — $(|\eta|_m - |\eta|_{m=\infty})^{-1}$ *versus* concentration in KCl of copolymers AA—VP : (1) AA—VP—41 ; (2) AA—VP—67.

EXPERIMENTAL

Viscosimetric measurements were made on an Ubbelohde viscosimeter at 25° with a 180 sec draining time for water.

In Pals' and Hermans'[4] method, also used by Oth[5] one starts from aqueous polymer solutions (minimal ionic strength), of concentration c (g/100 ml), which are diluted with a neutral salt solution (MeX) of a $m = \alpha \cdot c \frac{10}{\mathrm{M}}$ (M = molecular weight of merium) concentration. The value m represents the equivalent concentration of Me^+ ions calculated such that a constant concentration of Me^+ ions should be found around the macroion. For the copolymers AA-VP KCl has been used ; the polymers taken into account were those which may undergo the linearization test, namely AA-VP-41 and AA-VP-67.

All viscosimetric measurements were performed with a neutralization degree of $\alpha = 0.35$.

CONCLUSIONS

The viscosimetric studies of the copolymers AA—VP have led to the following conclusions :

1. — The reduced viscosity η_{sp}/c undergoes the linearization test of Fuoss' equation (1) only for the copolymers AA—VP containing a number of ionogenic carboxyl units > 40 (X = 40).

2. — The copolymers AA—VP were well suited for the extrapolation method suggested by Pals and Hermans in order to obtain certain linear relationships when studying ionogenic polymers.

3. — Certain characteristic constants, such as the intrinsic viscosity at ionic strength $m = m$, $M = 0$, $M = \infty$, that is to say the constant K_w of Fikentscher's equation has been determined.

4. — The experimental data have verified satisfactorily Fuoss' empirical relationships (1) and (10).

Revue Roumanie de Chimie, **11**, 1341—1344 (1966)

PHOTOKOLORIMETRISCHE BESTIMMUNG DES OSMIUMS MIT *o*-PHENYLENDIAMIN

E. POPPER, IULIA PITEA und LUCIA CHIOREAN
vom Lehrstuhl für Analytische Chemie, Pharmazeutische Fakultät Cluj

Eingegangen am 7. Februar 1966

In vorliegender Arbeit ist die photokolorimetrische Bestimmung des Osmiums mit *o*-Phenylendiamin als Reagens bei pH zwischen 2 und 3 beschrieben. Unter diesen Bedingungen hat man Osmiumkonzentrationen, welche zwischen 4 und 48 ppm liegen bestimmt.

In einer vorhergehenden Arbeit [1] haben wir die Farbreaktion des Osmiums mit dem Thioamid der α-Äthylisonikotinsäure untersucht, wobei wir uns auf die Arbeiten der Fachliteratur über Farbreagenzien zum Nachweis des Osmiums stützten. Dieses sind organische, die $-NH_2$-Gruppe enthaltende Stoffe. Wir erwähnen davon: *m*-Amino-benzoesäure, Anthranilsäure, *p*-Amino-phenol-sulfonsäure,[2] 1-Naphthylamino-4,6,8,-trisulphonsäure,[3] das Natriumsalz der *p*-Amino-salicylsäure,[4] *p*-(Morpholino)-N-(4'-hydroxy-3'-metoxy)-benzylidenanilin.[5]

Im Jahre 1960, verwendet Sen Gupta[6] dasselbe Reagens und zwar *o*-Phenylendiamin zur spektrophotometrischen Bestimmung des Platins. Es entsteht dadurch eine gelbe Komplexverbindung, welche einen pH-Wert zwischen 3 und 4 besitzt.

Der Ausgangsgedanke dieser Arbeit war die Benutzung dieses Reagens auf die quantitative Bestimmung anderer Elemente der Gruppe der platinischen Metalle zu erstrecken. Unsere Versuche haben gezeigt, daß Osmium eine gelblich braune Farbe mit *o*-Phenylendiamin ergibt, welche die photokolorimetrische Bestimmung dieses Elements verwendbar macht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Reagentien: 1. Eine Osmiumlösung: zu 1 g OsO_4 setzt man 20 ml 2n-Natriumhyrdroxyd und füllt mit destilliertem Wasser bis zu 100 ml auf. Die Arbeitslösung wurde durch Verdünnung der oberen hergestellt und der Titer nach dem Verfahren von Klobbie [7] bestimmt. Die Konzentration von Osmium in der Arbeitslösung war 482 ppm.

---

[1] E. Popper, I. Grecu, Iulia Pitea, L. Chiorean und I. Gocan, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **12**, 387 (1964).

[2] A. K. Majumdar und I. G. Sen Gupta, *Naturwiss.*, **46**, 374 (1959).

[3] E. L. Steele, Y. H. Yoe und Edgar, *Analyt. Chim. Acta*, **20**, 3 (1959).

[4] D. Negoiu und M. I. Grubeanu, *Anal. Univ. Buc.*, **26**, 117 (1960).

[5] G. H. Ayres und C. W. McDonald, *Analyt. Chim. Acta*, **30**, 40 (1964).

[6] I. G. Sen Gupta, *Analyt. Chim. Acta*, **23**, 462 (1960).

2. Eine *o*-Phenylendiaminlösung : 0,1 g reine Substanz (Merck) löst man in 100 ml Wasser. Diese Lösung muß unbedingt frisch hergestellt, in einer dunklen Flasche aufbewahrt und vor Wärme und Licht geschützt werden, damit sie nicht oxydiert. Falls das Phenylendiamin trotzdem in wäßr. Lösung oxydiert, bildet sich eine gelbgrünliche Komplexverbindung. [8]

3. Eine Pufferlösung : nach Clark und Lubs mischt man eine Lösung 0,2n-Kaliumchlorid und 0,2n-Salzsäure bei pH = 1,2.

Die Apparatur. Um die optische Dichte der Proben lesen zu können, arbeitete man mit einem Photokolorimeter FEK-56, mit Filter Nr. 4 (λ = 440 mμ) und einer Küvette von 1 cm.

Die Arbeitsweise. Hilfs einer Bürette hat man Proben der Osmium-Lösung direkt in den 100 ml-Meßkolben gemessen und zwar zwischen 1 und 12 ml, durch Hinzufügen von 10 ml Pufferlösung und 10 ml Reagenslösung für jede Probe. Man rührt ungefähr 2 min und füllt destilliertes Wasser bis zur Marke auf. Man läßt die Proben etwa 40 min bei Zimmertemperatur stehen, liest die optische Dichte und vergleicht mit einer Standardprobe, welche dieselbe Menge Pufferlösungen wie die Proben enthält. Etwa 40 min nach Hinzufügen des Reagens ist die entstandene gelbbraune Färbung 80 min beständig.

Bei der photokolorimetrischen Bestimmung des Osmiums mit *o*-Phenylendiamin hat man die verschiedenen Einflüsse auf die Farbreaktion bestimmt und zwar : die Extinktionsänderung in Abhängigkeit von pH, von der Wellenlänge (λ), von den verschiedenen Konzentrationen des Reagens und von der Zeit und damit die Befolgung des Gesetzes von Lambert-Beer.

Alle diese Bestimmungen wurden in der beschriebenen Arbeitsweise in 5 ml Osmiumlösung durchgeführt, welche 24,3 ppm enthalten.

Die Abhängigkeit der Extinktion vom pH-Wert. Zu diesem Zwecke hat man 2 Pufferlösungen benützt. 1. Pufferlösung nach Clark und Lubs, welche durch Mischung von 0,2n-Kaliumchlorid und 0,2n-Salzsäure in verschiedenen Mengen entsteht. Es entsteht eine Lösung, deren pH-Wert zwischen 1 und 1,2 liegt. Die Ergebnisse der Bestimmungen befinden sich in Tabelle 1 zusammengestellt. Aus den Werten dieser Tabellen ergibt sich, daß die Extinktion bei verschiedenen zwischen 1 und 1,6 gelegenen pH-Werten der Pufferlösung konstant bleibt. Das entspricht einem pH-Wert der Arbeitslösung von 2 bis 3. Falls der pH-Wert der Arbeitslösungen über 3 liegt, wechselt die Farbe in grün.

Tabelle 1

Die Abhängigkeit der Extinktion vom pH-Wert

Probe Nr.	pH-Wert der Pufferlösung	Scheinbarer pH-Wert der Lösung	Extinktions-Wert
1	1	2	0,420
2	1,2	2,1	0,420
3	1,4	2,5	0,420
4	1,6	3	0,420
5	1,8	3,7	0,440
6	2	4,5	0,490
7	2,2	5	0,495

---

[7] E. A. Klobbie, *Chem. Zentr.*, II, **1898**, 65.

[8] L. Légrádi, *Magyar Kém. Folyóirat*, **70**, 82 (1964).

2. Die zweite Pufferlösung entsteht durch Mischen von 0,1 m Lösung Natriumcitrat und 0,1 n Salzsäure in verschiedenen Mengen bei pH zwischen 2,4 und 6,4. Die erhaltenen pH-Werte dieser Pufferlösungen waren unbefriedigend, die Farben gelbgrünlich und mit der Zeit hat sich ein Niederschlag gebildet. Infolge der erhaltenen Werte benützte man eine Pufferlösung mit pH = 1,2. Man untersuchte gleichfalls den Einfluß der Menge dieser Pufferlösung auf die Extinktion und stellte dabei fest, daß 5–25 ml Pufferlösung die Extinktion nicht beeinträchtigen, obgleich der pH-Wert von 2,5 bis 1,5 absinkt.

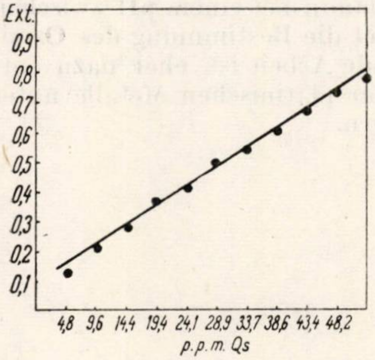


Abb. 1

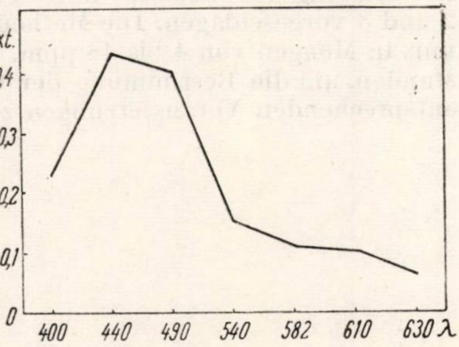


Abb. 2

Die von der Wellenlänge bedingte Veränderung der Extinktion ist in Abbildung 1 dargestellt. Es ist zu bemerken, daß die Extinktion einen Höchstwert bei λ = 440 mμ erreicht, was dem Filter Nr. 4 entspricht.

Die Extinktionsänderung mit der Reagensmenge. Die Untersuchungen haben ergeben, daß das Hinzufügen von 3 bis 15 ml 0,1%iger Reagenslösung die Extinktion nicht besonders beeinträchtigt.

Die Extinktionsänderung mit der Zeit. Man hat bemerkt, daß 40 min vor Hinzufügen des Reagens die Farbintensität bis zu 80 min dieselbe bleibt.

Tabelle 2

Die Befolgung des Lambert-Beerschen Gesetzes

ml Os	Osmiumkonzentration ppm	Extinktions-Wert
1	4,826	0,130
2	9,652	0,210
3	14,478	0,285
4	19,404	0,360
5	24,130	0,420
6	28,956	0,490
7	33,782	0,550
8	38,608	0,610
9	43,434	0,670
10	48,260	0,720
11	53,086	0,760
12	57,912	0,810

Die Berücksichtigung des Lambert-Beerschen Gesetzes. In den oben beschriebenen Arbeitsweisen befolgt die Reaktion das Lambert-Beersche Gesetz nur innerhalb der Osmium-Konzentrationen von 4 bis 48 ppm. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 und in Abbildung 2 dargestellt.

Man hat weiter die Farbreaktion zwischen Osmium und *o*-Phenylendiamin untersucht und versucht die Zusammensetzung, sowie auch die Stabilitätskonstante der entstandenen Komplexverbindung zu bestimmen und zwar Hilfs der Methode der isomolaren Serien von Job, aber keine befriedigenden Bestimmungen erhalten.

Schlußfolgerung. Es wird eine Methode für die photokolorimetrische Bestimmung des Osmiums mit *o*-Phenylendiamin bei einem pH zwischen 2 und 3 vorgeschlagen. Die Methode gestattet die Bestimmung des Osmiums in Mengen von 4 bis 48 ppm. Vorliegende Arbeit ist eher dazu entstanden, um die Bestimmung der Gruppe der platinischen Metalle unter entsprechenden Voraussetzungen zu erweitern.

Revue Roumanie de Chimie, **11**, 1345—1349 (1966)

UNE NOUVELLE MÉTHODE D'OBTENTION DES RADIOISOTOPES ^{54}Mn ET $^{(55+59)}$Fe D'UNE GRANDE PURETÉ RADIOCHIMIQUE

PAVEL I. BEBEŞEL et CORNELIU N. ŢURCANU*

Institut de Physique Atomique de l'Académie, Bucarest

Reçu le 18 mai 1966

On présente une nouvelle méthode d'obtention du manganèse-54 à partir du fer naturel irradié dans le réacteur nucléaire VVR-S. La méthode met en évidence la possibilité d'obtention simultanée du manganèse-54 et du fer (55+59) d'une grande pureté radiochimique. La séparation du manganèse-54 est réalisée par sa transformation dans une solution colloïdale de bioxyde de manganèse hydraté et par sa concentration sur une colonne d'alumine. La méthode est très simple et donne la possibilité d'obtenir du manganèse-54 et du fer (55+59) avec un rendement maximum et en formes chimiques faciles à utiliser.

La formation du manganèse-54 dans un réacteur nucléaire par la réaction nucléaire ^{54}Fe(n, p) ^{54}Mn a été signalée pour la première fois en 1950[1]. Les expériences ultérieures, effectuées dans les réacteurs ORR et LITR, ont montré la possibilité de produire des activités appréciables de manganèse-54 par l'irradiation du fer naturel avec des neutrons rapides.

La séparation du manganèse-54 des cibles en fer a été étudiée par les méthodes de l'échange ionique,[2-5] de la précipitation sélective du fer avec la pyridine,[6] de l'extraction avec solvants [7] et de l'évaporation préférentielle dans le vide.

La méthode de l'échange ionique donne de bons résultats, mais elle est applicable seulement dans la réfection de petites quantités de fer irradié (milligrammes) [2,5].

---

* Collaborateurs techniques : *Ion Stanciu* et *Mihail Vidraru.*

[1] T. Alper et L. Preez, *Nature,* **165**, 689 (1950).

[2] K. Kraus et F. Nelson, « Proceedings of the First International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, » Genève, vol. 7, United Nations New-York, 1956 pp. 113—25.

[3] V. Levin, I. Meshchrova et V. Samirov, *Radiokhimya,* **3**, 417 (1961).

[4] G. Fasole, R. Malvano et V. Rosa, « Euratom Report EUR—1941 », 1964.

[5] K. Wagner, *Kernenergie,* **5**, 853 (1962).

[6] K. S. Bhatki et A. T. Rame, *Indian J. Chem.,* **3**, 33 (1965).

[7] R. Smith et R. Schuttleworth, *Internat. J. Appl. Radiation Isotopes,* **16**, 212 (1965).

La méthode de l'extraction avec solvants n'est pas sélective aussi pour le cas des grandes quantités de fer (grammes) ; il est nécessaire sa combinaison avec la méthode de l'échange ionique. [3,4,8].

La méthode de l'évaporation préférentielle dans le vide à 1200° est difficile et donne un petit rendement d'environ 39% en manganèse-54 pur radiochimique.

En considérant que pour l'obtention des activités appréciables de manganèse-54, il est nécessaire de grandes quantités de fer irradié (grammes), on a étudié la réalisation d'une telle méthode. Dans un ouvrage antérieur [9] on a élaboré une méthode de séparation de manganèse-54 des cibles en fer irradiées en réacteur, par sa séparation du fer comme $KMnO_4$ et la concentration ultérieure comme hydroxyde par une colonne d'alumine.

Par cette méthode [9] a été réalisée l'obtention du manganèse-54 pur radiochimique avec un rendement d'environ 90%, le fer (55+59) étant dans une forme chimique difficile à utiliser.

Nous avons étudié la possibilité de simplifier la méthode susmentionnée [8] et de réaliser la séparation simultanée du manganèse-54 et du fer (55+59) d'une grande pureté radiochimique et en formes chimiques utilisables en industrie, médecine et agriculture.

L'oxydation du manganèse dans un milieu d'acide nitrique avec $KClO_3$ et la transformation dans une solution colloïdale de MnO_2H_2O, a donné la possibilité de sa concentration sur une colonne d'alumine et de la séparation du fer. La précipitation du fer comme hydroxyde et puis sa dissolution, a donné la possibilité d'obtenir du fer (55 + 59) pur radiochimique et en formes chimiques faciles à utiliser : chlorure, hydrate, sulfate, etc.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les cibles en fer métallique naturel (1—3 gr) qui ont été irradiées dans le réacteur VVR-S à un flux de 5.10^{12} 4/cm ^{2} s pendant 800 heures, ont été dissoutes en acide nitrique (1 : 1) avec 0,2—0,3 mg Mn^{2+} comme entraîneur.

Après la dissolution de la cible, la solution a été concentrée et pendant la concentration a été ajouté, peu à peu : 1 gr $KClO_3$. Quand le volume de la solution est devenu 30—50 ml, vient de paraître une opalescence qui indique le commencement de l'oxydation du manganèse à Mn^{IV}, comme MnO_2H_2O. La concentration de la solution a été continuée jusqu'à 15—20 ml et après un faible refroidissement elle a été diluée avec 100 ml eau distillée. La solution opalescente de bioxyde de manganèse et de nitrate ferrique a été passée par une colonne d'alumine avec une vitesse de 15—20 gouttes par minute. Les hydrosols de bioxyde de manganèse ont été retenus quantitativement sur l'alumine.

La solution qui contient les ions de fer a été précipitée avec NH_4OH et l'hydroxyde ferrique formé a été filtré, lavé et puis dissout en HCl dilué.

---

[8] H. A. O'Brien Jr., *Internat. J. Appl., Radiation Isotopes*, **16**, 747 (1965).

[9] P. Bebeşel et N. Ţurcanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 441 (1966).

Le schéma suivant montre la méthode décrite.

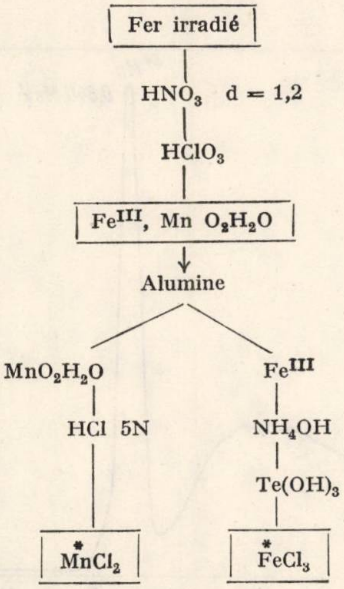

Fer irradié
HNO_3 d = 1,2
$HClO_3$
Fe^{III}, Mn O_2H_2O
Alumine
MnO_2H_2O
Fe^{III}
HCl 5N
NH_4OH
$Te(OH)_3$
$\overset{*}{MnCl_2}$
$\overset{*}{FeCl_3}$

Schéma N° 1

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

La pureté radiochimique du manganèse-54 et du fer (55 + 59) a été vérifiée avec un spectromètre gamma type S. A. Intertechnique (400 canaux).

La figure 1 montre le spectre gamma de la solution initiale. Le spectre indique les pics du ^{54}Mn et du ^{59}Fe.

La figure 2 montre le spectre gamma de la solution obtenue après la dissolution du bioxyde de manganèse retenu sur l'alumine.

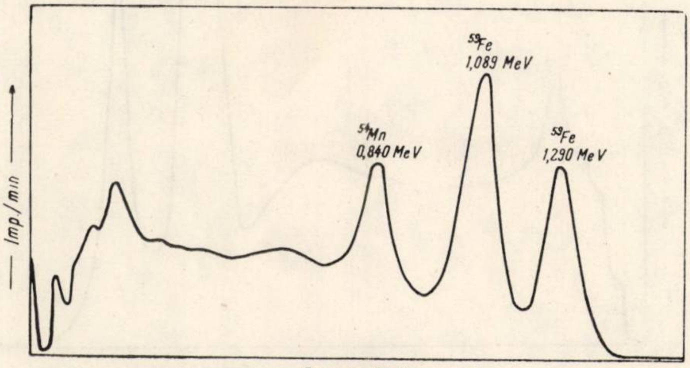


Fig. 1. — Le spectre gamma de la solution initiale.

Le spectre indique la présence d'un seul pic à 840 KeV qui correspond au manganèse-54.

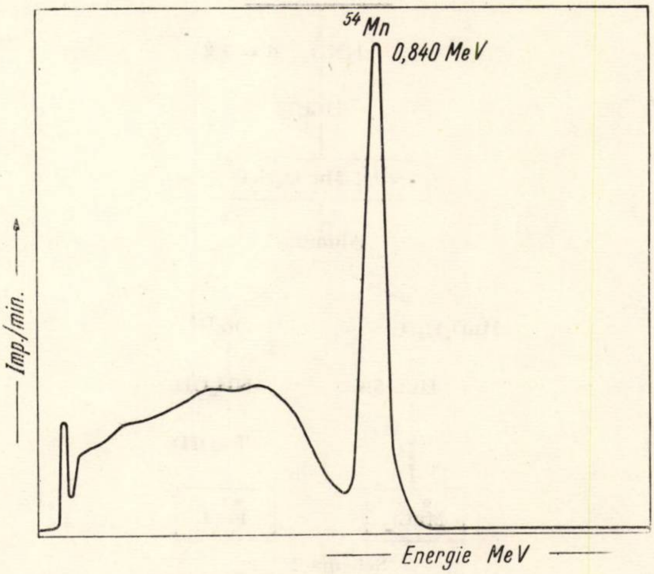


Fig. 2. – Le spectre gamma de la solution obtenue après la dissolution du bioxyde de manganèse.

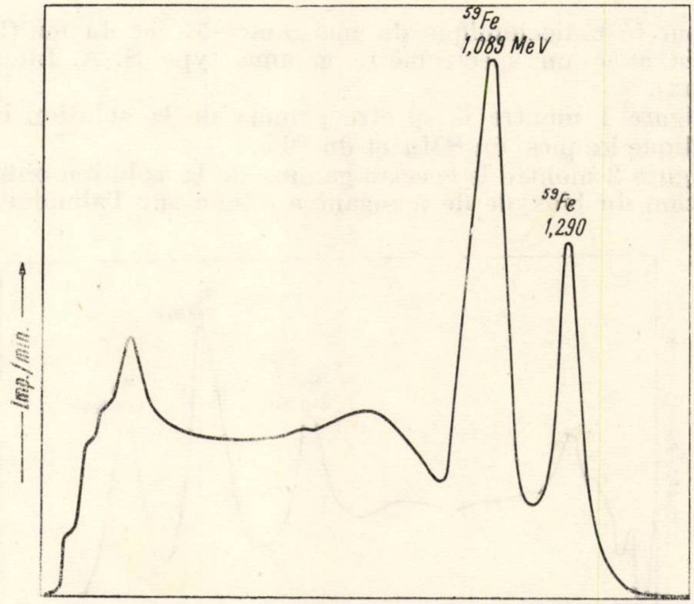


Fig. 3. – Le spectre gamma de la solution du fer– (55 + 59).

La figure 3 montre le spectre gamma de la solution de fer (55 + 59). La présence de seulement deux pics de fer indique la bonne séparation du manganèse-54.

Par cette méthode, plus simple que la précédente, [8] a été réalisée l'obtention simultanée du manganèse-54 et du fer (55 + 59) d'une grande pureté radiochimique.

La présence du chrome-51, qui est possible par la réaction nucléaire $^{54}\mathrm{Fe}(n, d)^{51}\mathrm{Cr}$, n'a pas été mise en évidence dans la cible en fer irradiée, comme l'indique la figure 1. Cela est dû probablement aux conditions d'irradiation dans le réacteur, respectivement au spectre énergétique des neutrons.

Néanmoins, si le chrome-51 existait dans la cible irradiée, par la méthode que nous avons élaborée, il ne contaminerait ni le manganèse-54 ni le fer (55 + 59).

Par l'oxydation avec $KClO_3$ dans un milieu de HNO_3, le chrome serait oxydé en bichromate et ne serait pas retenu sur la colonne d'alumine. Le fer (55 + 59) apparaîtrait lui aussi non contaminé avec le chrome -51 parce que, à la précipitation de fer comme hydroxyde, le bichromate est rejeté par le lavage du précipité avec de l'eau distillée.

La présence du cobalt dans la cible en fer initiale ne contaminerait pas avec le cobalt-60, le manganèse-54 ainsi que le fer (55 + 59) ; dans nos conditions de travail il n'est pas retenu sur l'alumine et par la précipitation du fer avec l'hydroxyde se forme l'hexamine de cobalt qui n'est pas retenue sur le précipité d'hydroxyde ferrique.

CONCLUSIONS

Les cibles en fer qui ont été irradiées, pendant 800 heures dans un réacteur VVR–S, à un flux de 5.10^{12} n/cm^2, contiennent 350–370 μCi manganèse-54. Cette activité représente 20–25% de l'activité totale du fer irradié. Ce rapport montre la nécessité de la séparation du manganèse-54 du fer (55 + 59) et la possibilité de produire le manganèse-54 dans le réacteur VVR–S.

Comparativement aux méthodes d'obtention du manganèse-54, décrites dans la littérature, [2–7] les méthodes que nous avons élaborées, de concentration sur une colonne d'alumine, sont évidemment plus avantageuses. Aussi, peut-on travailler avec de grandes quantités de fer irradié, ce que permet l'obtention des grandes activités de manganèse-54, par une courte irradiation des grandes quantités de fer.

La méthode est très expéditive ; pour une charge sont nécessaires 2–3 heures. L'appareil est réduit à maximum et le procès technologique très économique.

Les activités spécifiques, que nous avons obtenues, ne diffèrent pas de celles indiquées en littérature ; elles ont été d'approximativement 50 Ci^{54}Mn/gr manganèse.

Le manganèse-54 et le fer (55 + 59) sont d'une grande pureté radiochimique et les rendements d'obtention très élevés.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 83

La REVUE ROUMAINE DE CHIMIE paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134–135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger :

ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve** – Tirana ■ R. D. ALLEMANDE, **Deutscher Buch-Exp. und -Import,** GmbH Leninstrasse 16–701 Leipzig ■ R. F. ALLEMANDE, **Kubon & Sagner,** POB 68 – Munich 34 ; **W. E. Saarbach,** POB 1510–6, Cologne ■ AUTRICHE, **Globus Buchvertrieb,** Selzgries 16 – Vienne XX ■ BELGIQUE, **Du Monde Entier,** 5, Place St.-Jean – Bruxelles ■ R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos,** 1, rue Tzar Assan – Sofia ■ R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian,** POB 88 – Pékin ■ R. P. D. CORÉENNE, **Chulphanmul** – Pyong-Yang ■ CUBA, **Cubartimpex,** Calle Ermita 48 San Pedro – La Havane ■ ESPAGNE, **Libreria Herder,** Calle de Balmos 26 – Barcelone ■ ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE, **Fam Book Service,** 69 Fifth Avenue Suite 8 F – New York 10003, N.Y. ; **Continental Publications,** 111, South Mermanee Ave., St. Louis, Missouri 63105 ■ FINLANDE, **Akateminen Kirjakauppa,** POB 128 – Helsinki ■ FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne,** 111, Rue Réaumur – Paris 2 ■ GRANDE BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.,** Denington Industrial Estate, Wellingborough, Northants ■ HONGRIE, **Kultura,** POB 149 – Budapest 62 ■ ISRAEL, **Haiflepac Ltd.,** 11 Arlesoroff Street – Haïfa ; **Lepac,** 15 Rambom Street – Tel-Aviv ■ ITALIE, **So. Co. Lib. Ri. Export-Import,** Piazza Margana 33 – Rome ■ JAPON, **Nauka Ltd.,** 2 Kanda Zimbocho, 2 Chome Kiyoda-ku – Tokyo ■ R. P. MONGOLE, **Mongolgosknigotorg,** Ulan Bator ■ NORVÈGE, **Norsk Bogimport,** POB 3267 – Oslo ■ PAYS-BAS, **Meulenhoff,** Beulingstraat 2 – Amsterdam ■ POLOGNE, **Ruch,** ul. Wilcza 46 – Varsovie ■ PORTUGAL, **Libreria Buchholz,** Avda. Liberdade – Lisbonne ■ SUÈDE, **D. C. Fritze,** Fredgatan 2 – Stockholm 16 ■ SUISSE, **Pinkus & Cie,** Froschaugasse 7 – Zurich ■ TCHÉCOSLOVAQUIE, **Artia,** Ve Smeckach 30 – Prague I ■ U.R.S.S., **Mejdunarodnaïa Kniga,** Moscou – G-200 ■ R. D. VIETNAM, **So Xunt Nhap, Khap Sach Bao,** Hai Ba Trung 32 – Hanoï ■ R. S. F. de YOUGOSLAVIE, **Jugoslovenska Knjiga,** Terazije 27 – Belgrade ; **Forum,** Vojvode Misica – Novisad ; **Prosveta,** Terazije 16/1 – Belgrade.

En Roumanie, vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions.

Une livraison prompte vous sera assurée.

NOUS VOUS PRIONS DE RENOUVELER VOTRE ABONNEMENT POUR L'ANNÉE 1967

La REVUE ROUMAINE DE[illegible] paraît [illegible] fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, [illegible] 134-135, [illegible] Roumanie, [illegible] ses [illegible] à l'étranger.

[illegible] Informatio [illegible] – Tirana ■ [illegible] ALLEMAGNE Greifswalder Buch-Export und -Import, GmbH, [illegible] Leipzig ■ [illegible] ALLEMAGNE Kubon & Sagner, POB 68 [illegible] 34 ■ [illegible] Gerold & [illegible] Colibri ■ [illegible] Globus Buchvertrieb [illegible] Vienne XX ■ [illegible] Francis Entier, [illegible] ■ [illegible] RUGAZE Representacoes [illegible] ■ [illegible] de [illegible] Maurice Sheldon, [illegible] ■ [illegible] Culiphorntel [illegible] ■ CUBA [illegible] 46 [illegible] ■ [illegible] Librairie Nordia [illegible] ■ ETATS-UNIS D'AMERIQUE Pam Book Service [illegible] Fifth Avenue [illegible] New York, N.Y. [illegible] Continental Publishing [illegible] ■ [illegible] ■ FRANCE [illegible] ■ [illegible] de la France [illegible] ■ [illegible] ■ GRANDE-BRETAGNE [illegible] Collets [illegible] Wellingborough [illegible] ■ [illegible] Kultura [illegible] ■ [illegible] Street [illegible] Street [illegible] ■ ITALIE [illegible] ■ JAPON [illegible] ■ [illegible] Bookspeed, [illegible] ■ PAYS-BAS [illegible] ■ POLOGNE [illegible] ■ PORTUGAL [illegible] Buchhof [illegible] ■ SUEDE [illegible] C. Fritze, [illegible] ■ [illegible] Zurich ■ [illegible] ■ [illegible] ■ R.D. VIET-NAM [illegible] Hanoi [illegible] YOUGOSLAVIE [illegible] Belgrade [illegible] Prosveta, [illegible] Beograd.

En Roumanie, vous pouvez [illegible] les [illegible] et [illegible] ou directement [illegible]

[illegible]

[illegible] ACADEMIE [illegible]

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Renouvelez votre abonnement pour l'année 1967
aux publications périodiques parues aux
ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE
SOCIALISTE DE ROUMANIE

REVUE ROUMAINE DE BIOCHIMIE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE BIOCHIMIE

PRINTED IN ROMANIA

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

1967 FEB 2 4

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, Partea I. **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 747 p. + annexes + 2 pl., 41 lei ; IIe vol., 1965, p. 748—2008, 1 pl., 56 lei ; IIIe vol., 1966, p. 2009—2783, 35 lei.

KAZIMIERZ GUMIŃSKI, **Termodinamica proceselor ireversibile** (Thermodynamique des processus irréversibles), traduit du polonais, 1964, 135 p., 6,50 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (La physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), traduit du russe, 1964, 578 p., 35 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

I. P. „Informaţia" – c. 3827

43426

Lei 12.—

F1103

REFERÁLVA

kit. I. 28.

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 11
N° 12
Décembre 1966

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

11, 1351–1470 (1966), Bucarest

ORSZ. MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT BUDAPEST
1883

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Collège de rédaction :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, M. IONESCU et CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, et Pr G. OSTROGOVICH

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE
23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 11, N° 12 **Décembre 1966**

Page

I. G. MURGULESCU and LETIŢIA TOPOR, Vapour pressure and molecular association of NaCl, NaBr vapours 1353–1360

V. E. SAHINI, RODICA BELDIE und MARGARETA DAMASCHIN, Ramanspektrum der freien und koordinierten Oxalate 1361–1365

T. CHIRULESCU and E. SEGAL, Gas chemisorption on ferromagnetic powder. I. Hydrogen-nickel system 1367–1372

К. Е. МИРОНОВ и А. П. ПОПОВ, Политермы растворимости и гидратные формы нитратов лантана, церия (Ш) и празеодима 1373–1381

H. BEDNAR, V. BEDNAR, I. LUPU und E. ŞUTEU, Komplexverbindungen dreiwertiger Metalle mit organischen Hydroxysäuren. VII. Leitfähigkeitsuntersuchungen an Eisen-Weinsäureverbindungen . . . . 1383–1388 ✓

E. ANGELESCU et GEORGETA POPESCU, L'influence de la non-saturation de la chaîne hydrocarbonée sur les propriétés de quelques colloïdes électrolytiques d'association. 1389–1396

E. ANGELESCU et EM. BĂRBULESCU, L'influence réciproque de la solubilité dans l'eau des sels de N-cétyle α, β, γ-picolinium 1397–1401

E. ANGELESCU et MINODORA RADU, Cinétique de la gélification du stéarate de sodium en présence d'agents lyophilisants ou lyophobisants 1403–1407

I. BALLY, A. ARSENE, M. PARASCHIV, E. ROMAŞ and A. T. BALABAN, Heterocyclic organoboron compounds. VI. New boron-oxygen chelate compounds with equivalent oxygens 1409–1418

METODIU RĂILEANU, ILEANA RADULIAN and STELIAN FLOREA, Action of sodium nitrite in acid medium on phenothiazone-(3) 1419–1422

METODIU RĂILEANU and AUREL TURCU, Selective nitration of phenothiazine-5-oxide . . . . 1423–1426 ✓

E. RUCKENSTEIN, Effect of surface active agents on turbulent mass transfer 1427–1435

F. M. ALBERT, V. CIMPU et M. VĂLEANU, Le dosage photométrique de l'aniline dans la présence de ses dérivés N-substitués . . . . 1437–1442 ✓

F. M. ALBERT, V. CIMPU, M. VĂLEANU et EL. RĂDULESCU-JERCAN, La détermination indirecte volumétrique de certaines amines aromatiques 1443–1448 ✓

GR. POPA, EL. RĂDULESCU-JERCAN und F. M. ALBERT, Photometrische Bestimmung einiger aromatischer Amine 1449–1452

NATALIA HURDUC, LUCIA ODOCHIAN, I. A. SCHNEIDER and E. SEGAL, Laboratory note. Thermal decomposition of picoline complexes of Ni(II) chloride 1453–1455

INDEX DU TOME 11 (1966) 1457–1469

Rev. Roumaine Chim.

11, 1351–1470 (1966), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1353–1360 (1966)

VAPOUR PRESSURE AND MOLECULAR ASSOCIATION OF NaCl, NaBr VAPOURS

I. G. MURGULESCU and LETIŢIA TOPOR

Institute of Physical Chemistry,
Academy of the Socialist Republic of Romania
23, str. Dumbrava Roşie, Bucharest

Received June 22, 1966

The vapour pressure of molten NaCl and NaBr has been measured by the quasi-static method of Rodebush-Dixon and by the transportation method. The heat and free energy of vaporization has been calculated for both salts. By combining the results given by the two methods, the average molecular weights of NaCl and NaBr vapours have been determined.

The determination of vapour pressures at high temperatures may be effected by several methods. [1–5] The choice of the method depends on the domain of the pressures to be measured. In the case of alkali halides, the following methods were used : the boiling point, [6–8] the transport [9] and the quasi-static Rodebush-Dixon method. [10] The most accurate results were obtained by the last method, by which the vapour pressures of five alkali halides were determined. These results are to be found in the tables. [11]

Except for Barton's and Bloom's work [8] where NaCl and KCl vapour pressures were measured, and that of Bloom and Bockris [12] where NaBr vapour pressure was obtained, more recent data on the alkali halide vapour pressures are not to be found in the literature. Within

---

[1] AN. N. NESMEIANOV, "Davlenie parakhimicheskikh elementov", Izdatelstvo Akademii Nauk, S.S.S.R., Moscow, 1961.

[2] J. O. M. BOCKRIS, J. L. WHITE and J. D. MACKENZIE, "Physicochemical measurements at High Temperatures", Sci. Publ., London, 1959.

[3] O. KUBASCHEWSKI and E. IL. EVANS, "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press, 1958.

[4] B. GRISLAIN, *Bull. Soc. chim. France*, **1965**, 879.

[5] F. TROMBE, P. CARO and M. BLAISE, *Rev. Hautes Temp. et Réfract.*, **2**, 1 (1965).

[6] O. RUFF and S. MUGDAN, *Z. anorg. allg. Chem.*, **117**, 147 (1921).

[7] H. VON WARTEMBERG and P. ALBRECHT, *Z. Electrochem.*, **27**, 162 (1921).

[8] J. L. BARTON and H. BLOOM, *J. phys. Chem.*, **60**, 1413 (1956).

[9] B. GREINER and K. JELLINEK, *Z. phys. Chem.*, **A 165**, 97 (1933).

[10] W. M. RODEBUSH and A. L. DIXON, *Phys. Rev.*, **26**, 851 (1925).

[11] K. K. KELLEY, "Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy", Bureau of mines bulletins 601, U.S. Govt., Printing Office, Washington, 1962.

[12] H. BLOOM, J. O. BOCKRIS, N. E. RICHARTS and R. G. TAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 2044 (1958).

a systematic study of the alkali halide vapour pressures, we give here the results obtained by the Rodebush-Dixon method for NaCl and NaBr. By making use also of the transport method for determining the vapour pressures and by combining the results given by the two methods, the average molecular weights of NaCl and NaBr vapours were deduced.

EXPERIMENTAL

The Sörensen *p.a.* anhydrous NaCl and VEB Feinchemie Eisenach, Germany, NaBr were used. They were left for 24 hours in a drying oven, then for 48 hours in vacuum at room temperature and lastly heated for 48 hours at 650° and 10^{-1} mm Hg pressure.

HEATING

For heating, a vertical furnace with silicon carbide rods fed with a stabilized current through an autotransformer was used. The temperature was maintained constant within ± 1 deg., by means of a photocell thermoregulator.

The temperature in the cell was measured with a Pt-PtRh thermocouple, using a precision potentiometer.

VAPOUR PRESSURE MEASUREMENT

The apparatus used for the vapour pressure measurement by the Rodebush-Dixon method[10] is represented in figure 1, and includes : the cell *A* provided with two tubes *B*, *C* ; a differential gauge *D* uniting the two tubes ; an absolute Hg-gauge *E* ; a vacuum pump and a tank containing purified argon. The differential gauge was filled with dibutylphthalate ; the reading was made within ± 0.01 mm. The Hg-gauge reading was made by means of a cathetometer, with a 0.05 mm accuracy. The dimensions of the quartz cell were : 30 mm in diameter, 20 mm high, its lateral tubes had a 7 mm outer diameter, a 3 mm inside diameter and a 260 mm length. The cell had an inner tube (*a*), going into the molten salt where the thermocouple was immersed. The whole apparatus was filled with purified argon. The cell, into which the salt under study was introduced, was heated up to the working temperature. The cock on tube *C* was turned off and small gas quantities were successively taken from *B*, letting a sufficient time for the differential gauge to recover its equilibrium position. When the pressure in tube *B* grew equal to the salt vapour pressure in the cell, the differential gauge displayed a permanent level difference. At that moment the pressure value was read at the Hg-gauge. Beusman[13] calculated the flow rate of the inert gas as well as of the vapours in the two cell tubes under various conditions.

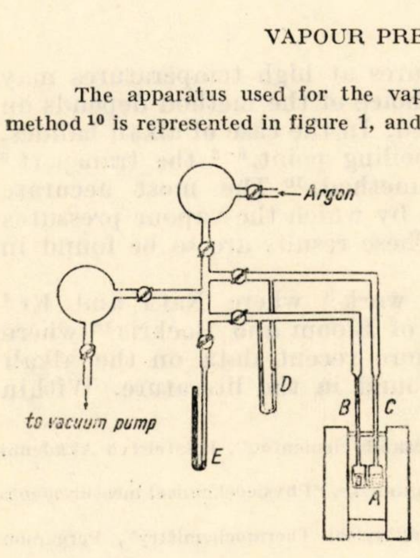


Fig. 1. — The apparatus

---

[13] C. Beusman, O.R.N.L., 2323 (1957).

As for the inert gas flow, two cases can occur:

— The pressure within the apparatus is larger than the vapour pressure of the salt under study. In this case, the evacuation of small gas quantities from tube B, for instance, leads to a rapid flow of the inert gas in both tubes, which restores the equilibrium conditions and levels the pressure in both of them.

— The inert gas pressure equals the salt vapour pressure. In this case, the drawing of small fractions of the inert gas from tube *B*, leads to a rapid flow in this tube, while the inert gas flow in tube *C* is hindered by the vapour countercurrent. Under these conditions a permanent pressure difference takes place between the two cell tubes.

As for the vapour flow rate, this is very small as long as the inert gas pressure is not lower than the vapour pressure. When the inert gas pressure is equal to the vapour pressure, the pressure drop in the left tube leads to a high vapour flow rate towards the higher part of this tube. In the right tube, however, the flow towards the higher part of the tube remains small, since the equilibrium conditions are fulfilled.

In order to obtain as accurate a vapour pressure determination as possible, it is necessary to draw successively only very small gas fractions so that, at any moment, the gas pressure should not fall below the vapour pressure (which would result in a high vapour flow rate, thus creating unsaturated conditions within the cell). Besides, the greatest attention should be given to the smallest permanent unbalance likely to be shown by the differential gauge.

A minute description of the transport method was given in a previous paper.[14]

RESULTS AND DISCUSSIONS

The vapour pressure of Hg, NaCl and NaBr was determined at various temperatures. For mercury the measurements were performed in order to set up the method as well as to establish the measurement accuracy.

The vapour pressure variation as a function of temperature can be expressed by the following relation:

$$\log P = -\frac{\Delta H_0}{4.575T} + \frac{\Delta C_P}{R}\log T - \frac{I}{4.575} \tag{1}$$

where ΔH_0 denotes the molar vaporization heat; ΔC_P the difference between the vapour and liquid specific heat capacity, while I is an integration constant. ΔH_0 and I can be graphically determined by plotting $\log P - \frac{\Delta C_P}{R}\log T$ against $1/T$ and applying the least squares method. From the straight line slope, the vaporization heat is deduced.

Then from relation

$$\Delta F^0 = - RT \ln P \tag{2}$$

the free energy is calculated.

By considering $P = 1$ as in relation (1), the boiling point is obtained. The vaporization heat and vaporization entropy at the boiling point were also calculated.

---

[14] I. G. Murgulescu and Letiţia Marta, *Proceedings Series Thermodynamics*, vol. I. I.A.E.A. Vienna, 1966.

Tables 1, 2 and 3 give the vapour pressures at various temperatures, the values calculated from the straight line expression, as well as the differences between the experimental and calculated values. The mean per cent error influencing the determinations is 1.1 for Hg and NaBr and 1.2 for NaCl. Figures 2 and 3 give graphically the results obtained

Table 1

The Hg vapour pressure

Temperature (°C)	Pressure (mm Hg)		
	Obs.	Calcd.	$P_{obs.} - P_{calcd.}$
192.5	14.3	13.9	+0.4
203.0	19.3	19.5	−0.2
212.0	25.2	25.8	−0.6
221.0	33.3	33.7	−0.4
234.4	49.7	49.5	+0.2
259.0	95.2	94.9	+0.3
273.4	135.6	134.4	+1.2
276.4	145.0	145.1	−0.1
286.0	182.9	181.2	+1.7

Table 2

The NaCl vapour pressure

Temperature (°C)	Pressure (mm Hg)		
	Obs.	Calcd.	$P_{obs.} - P_{calcd.}$
1049.4	17.2	17.0	+0.2
1053.1	17.6	17.8	−0.2
1076.0	23.6	23.7	−0.1
1083.0	26.2	25.8	+0.4
1096.6	30.9	30.4	+0.5
1118.0	39.8	38.9	+0.9
1141.2	49.5	50.4	−0.9
1168.5	67.8	67.7	+0.1

Table 3

The NaBr vapour pressure

Temperature (°C)	Pressure (mm Hg)		
	Obs.	Calcd.	$P_{obs.} - P_{calcd.}$
997.8	20.2	20.2	0.0
1013.3	24.6	24.5	+0.1
1027.0	28.7	28.8	−0.1
1050.3	37.1	37.9	−0.8
1074.2	48.6	49.6	−1.0
1103.5	67.3	67.9	−0.6
1117.5	77.8	78.5	−0.7
1136.6	96.1	95.2	+0.9
1155.2	113.1	114.1	−1.1
1170.4	134.4	132.0	+2.4

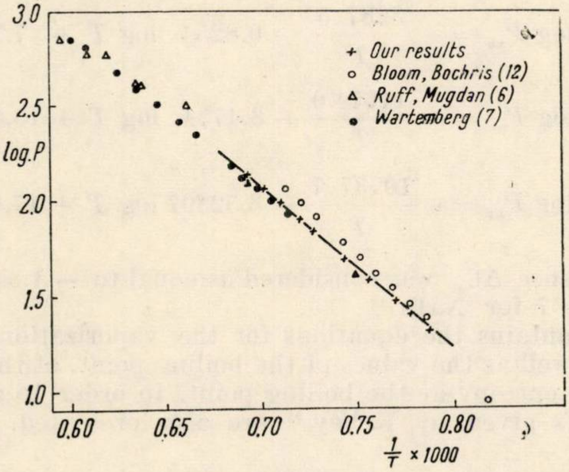


Fig. 2. — Vapour pressure of NaCl as a function of temperature

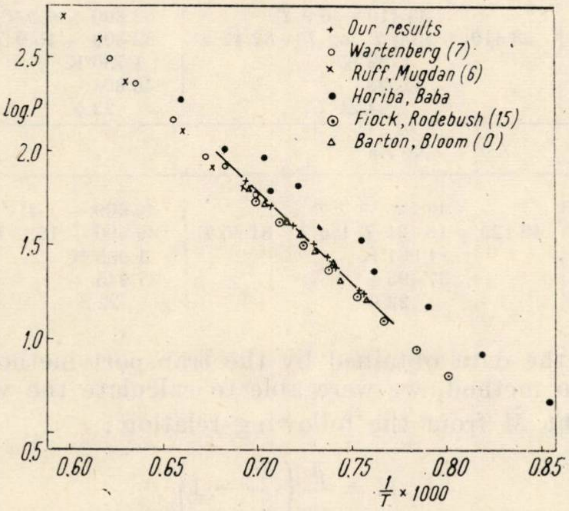


Fig. 3. — Vapour pressure of NaBr as a function of temperature

in our work as well as those obtained by other researchers (log P as a function of $1/T$).

The experimental results lead to the following equations of vapour pressures :

$$\text{Hg} \quad \log P_{\text{at}} = -\frac{3287.5}{T} - 0.8254 \log T + 7.5260$$

$$\text{NaCl} \quad \log P_{\text{at}} = -\frac{11674.0}{T} - 3.4754 \log T + 18.0262$$

$$\text{NaBr} \quad \log P_{\text{at}} = -\frac{10737.7}{T} - 3.52307 \log T + 17.8098$$

The difference ΔC_p was considered as equal to -1.64 for Hg -6.9 for NaCl and -7 for NaBr.[11]

Table 4 contains the equations for the vaporization heat and the free energy, as well as the values of the boiling point, of the vaporization heat and of the entropy at the boiling point. In order to allow comparisons, the values given by Kelley [11] are also presented.

Table 4

Thermodynamic data concerning NaCl and NaBr

Thermodynamic data	Our results	Kelley
	NaCl	
$\Delta H^{\text{cal/mol}}$	$53\,410 - 6.9\,T$	$52\,800 - 6.9\,T$
ΔF^0	$53\,410 + 15.9\,T\log T - 82.47\,T$	$52\,800 + 15.9\,T\log T - 81.9\,T$
B.P.	1722°K	1 730°K
ΔH_{1722}	41528	40 808
ΔS_{1722}	24.21	23.5
	Na Br	
$\Delta H^{\text{cal/mol}}$	$49\,125 - 7\,T$	$49\,600 - 7\,T$
ΔF^0	$49\,125 + 16\,121\,T\log T - 81.65\,T$	$49\,600 + 16.1\,T\log T - 81.65\,T$
B.P.	1 661°K	1 665°K
ΔH_{1661}	37 498	37 945
ΔS_{1661}	22.6	22.8

By using the data obtained by the transport method and by the Rodebush-Dixon method, we were able to calculate the vapour average molecular weight $\overline{\text{M}}$ from the following relation :

$$\overline{\text{M}} = \frac{g}{n_A}\left(\frac{P}{p_s} - 1\right) \tag{3}$$

where g denotes the weight of the salt deposited into the condenser ; n_A the quantity of the air saturated with the extracted vapours expressed in moles ; P the total pressure in the system (in this case the atmospheric pressure); and p_s the vapour pressure as determined by the quasi-static method of Rodebush-Dixon.

In table 5, the average molecular weights $\overline{M}$ of NaCl, NaBr vapours are given at various temperatures, as well as the molecular weights of the monomers. Each $\overline{M}$ represents the mean value of 7–10 experimental determinations.

Table 5

Average molecular weights of NaCl and NaBr vapours

T(°C)	$\overline{M}$	M
	NaCl	
1100	88.0	
1130	88.1	
1150	84.4	58.45
1170	80.3	
1200	81.1	
	NaBr	
1100	136.6	
1130	143.1	
1150	138.3	102.92
1170	138.9	
1200	142.4	

The results obtained for Hg agree very well with those given by Kelley, [11] whose relation for the Hg vapour pressure is:

$$\log P_{\text{at}} = -\frac{3327}{T} - 0.826 \log T + 7.593$$

which is near to the relation we have developed and presented here.

The NaCl vapour pressure values given by various researchers are represented in figure 2. Our results are very near to those found by Fiock and Rodebush [15] by the same method and tabulated by Kelley (table 4). The results obtained by the other researchers, by the boiling point method show large differences.

Lately, Barton and Bloom, by improving the boiling point method, succeeded in obtaining results nearer to those given by Kelley.

The NaBr vapour pressure was determined only by the boiling point method [6, 7, 12] and the results obtained are different enough from one another. By comparing, for instance, the vapour pressure as obtained by the three researchers at 1470°, we find: 175.4 mm Hg.,[12] 125.3 mm Hg.[7] and 120 mmHg.[6] The last two values are near enough to each other, but as shown in figure 3, Ruff and Mugdan's determinations [6] were not too accurately effected. Our own results are nearer to those given by Wartemberg (to be found also in published tables) although obtained by different procedures.

---

[15] E. F. Fiock and W. M. Rodebush, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 2522 (1962).

The association of alkali halide vapours was pointed out in many studies, by using the speed distribution in a molecular beam [16] or by mass spectrometric study.[17, 18] However, by these methods only the nature of the species present in the vapour phase could be determined.

The molecular weight of the alkali halide vapours was obtained by measuring the vapour densities.[19] The results obtained for the average molecular weight of vapours NaCl and NaBr by combining the transport method with the Rodebush-Dixon method are to be found in table 5. For NaCl, our own results agree with those given by Datz [19] and by Barton and Bloom.[20] A variation between 51% and 37% of the dimer quantity is to be remarked. For NaBr an average association of 36% to dimers can be observed.

[16] R. C. Miller and P. Kusch, *J. Chem. Phys.*, **25**, 860 (1956); **27**, 981 (1957).

[17] J. Berkowitz and W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.*, **29**, 653 (1958).

[18] T. A. Milne and H. M. Klein, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1628 (1960).

[19] S. Datz, O.R.L.N., **2933** (1960).

[20] L. Barton and H. Bloom, *J. phys. Chem.*, **63**, 1785 (1959).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1361–1365 (1966)

RAMANSPEKTRUM DER FREIEN UND KOORDINIERTEN OXALATE

V. E. SAHINI, RODICA BELDIE und MARGARETA DAMASCHIN

aus dem Institut für Physikalische Chemie der Akademie, Bucarest

Eingegangen am 5. September 1966

Es wurden an Natrium- bzw. Kaliumoxalat und an Natrium- bzw. Kalium-Aluminiumkomplexoxalat Raman Verschiebungen- und Depolarisationsgrad- sowie IR-Schwingungsfrequenzmessungen durchgeführt. Die Messungen wurden an diesen Stoffen sowohl in festem Zustand als auch in der Form von wässerigen Lösungen vorgenommen, um das Bild der spektroskopischen Daten für das freie und koordinierte $C_2O_4^{2-}$-Ion auszufüllen.

EINLEITUNG

Der Erforschung der Struktur des freien und koordinierten $C_2O_4^{2-}$-Ions sind eine Reihe von Arbeiten gewidmet, die Messungen im IR- und Ramangebiet, sowie Berechnungen von Frequenzen und Kraftkonstanten enthalten. Sogar in den neuesten Arbeiten wird noch die Struktur des freien $C_2O_4^{2-}$-Ions diskutiert,[1] da infolge der großen Linienanzahl, bei der Zuordnung der Schwingungen zu Symmetrieklassen und des Ions zu Symmetriegruppen Widersprüche entstehen.

In ihren Schwingungsberechnungen haben Nakamoto und Mitarb.[2–4] ebene Strukturen für das freie und koordinierte $C_2O_4^{2-}$-Ion angenommen, und zwar $D_{2h}(V_h)$ bzw. C_{2v}. Nach den experimentellen Daten und Rechnungen von Schmelz, Miyazawa und Mitarb.[5] haben das freie bzw. koordinierte $C_2O_4^{2-}$-Ion eine D_2- bzw. D_3-Struktur, während Begun und Fletcher[1] das freie $C_2O_4^{2-}$-Ion (in Lösung) als zur D_{2d}-Gruppe und das $C_2O_4^{2-}$-Ion im Kristallfeld als zu $D_{2h}(V_h)$ gehörend betrachten.

Der Einfluß des Kristallfeldes bzw. der koordiniert gebundenen Metallionen kann am genauesten dadurch festgestellt werden, daß möglichst vollständige Frequenz- und Depolarisationsgradmessungen vorgenommen werden. Unsere Messungen betreffen die Änderung der Schwingungsfrequenzen beim Übergang vom freien zum koordinierten $C_2O_4^{2-}$-Ion, und zwar sowohl am Stoff in wässeriger Lösung als auch in festem Zustand. An den wässerigen Lösungen wurden auch Depolarisationsgradmessungen an folgenden Linien durchgeführt: 1305 cm^{-1} (C—O) und 900 cm^{-1} (C—C) des freien $C_2O_4^{2-}$-Ions, die nach Koordinierung in 1425 cm^{-1} (C—O) bzw. 910 cm^{-1} (C—C) übergehen.

---

[1] G. M. Begun und W. H. Fletcher, *Spectrochim. Acta*, **19**, 1343 (1963).

[2] J. Fujita, A. E. Martell und K. Nakamoto, *J. Chem. Phys.*, **36**, 324 (1962).

[3] J. Fujita, A. E. Martell und K. Nakamoto, *J. Chem. Phys*, **36**, 331 (1962).

[4] K. Nakamoto, „Infrared Spectra of inorganic and coordination compounds", 1963.

[5] M. J. Schmelz, T. Miyazawa, S. Mizushima, T. J. Lane und J. V. Quagliano, *Spectrochim. Acta*, **9**, 51 (1957).

EXPERIMENTELLES

Die Ramanspektren des $Na_2C_2O_4$ (bzw. K) in gesättigter wässeriger Lösung und des $[Al(C_2O_4)_3]Na_3 \cdot 3H_2O$ (bzw. K) in beinahe gesättigter wässeriger Lösung wurden mit einem ISP-51 Spektrographen mit Hochdruckquecksilberdampf-Lampe von 400 W erhalten (Erregerlinie 436 nm) und auf ORWO orthochromatischen Ramanplatten aufgenommen.

Zur Messung des Depolarisationsgrades der Ramanlinien wurde die Methode von Edsall und Wilson[6] der zwei nacheinanderfolgenden Aufnahmen mit polarisiertem Erregerlicht benutzt. Die Polarisierung des Erregerlichtes wurde durch Einwickeln der Ramanküvette mit zwei Zylindern aus Polarisationsfolie, mit aufeinander senkrechten optischen Achsen erzeugt. Zur Erhaltung der Schwärzungsmarken wurde das Fluoreszenzspektrum des Chininsulfats benutzt. Die Spektren und Schwärzungsmarken wurden auf einem Zeiss-Jena Schnellphotometer mit direkter Ablesung photometriert.

Zur Erzeugung der Ramanspektren derselben Stoffe in festem Zustand, wurde die Durchgang-Tablettenmethode benutzt[7, 8] (Abb. 1). Die Spektren wurden auf ORWO orthochromatischen Ramanplatten mit einem „Drei Prismen Spektrographen" Zeiss-Jena (Kamera 270 mm), mit Hochdruckquecksilberdampf-Lampe von 400 W (Erregerlinie 436 nm), bei Belichtungszeiten zwischen 48 und 120 Stunden aufgenommen.

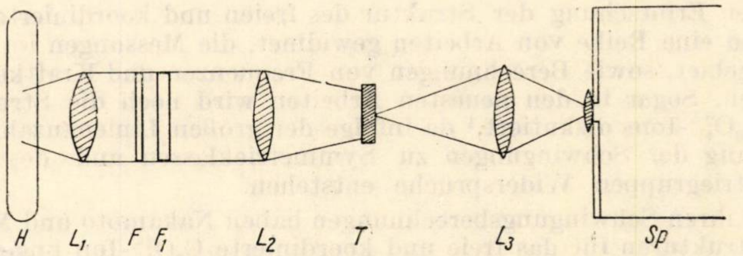


Abb. 1. — Anordnung mit Streutablette
H, Hochdruckbrenner; L_1, L_2, L_3, Kondensor; *T*, Tablette; *F*, Ultrarotfilter; F_1, Interferenzfilter; *Sp*, Spektrograph.

Die Auswertung der Spektren wurde mit einem Abbe-Komparator durchgeführt.

Die IR-Spektren derselben Stoffe in festem Zustand wurden mit dem UR-10 Zeiss-Jena Spektrophotometer registriert.

---

[6] J. T. Edsall und E. B. Wilson Jr., *J. Chem. Phys.*, **6**, 124 (1938).

[7] B. Schrader, F. Nerdel und G. Kresze, *Z. Phys. Chem.* (*Frankfurt*), **12**, 132 (1957).

[8] B. Schrader, F. Nerdel und G. Kresze, *Z. analyt. Chem.*, **170**, 43 (1959).

Tabelle 1

Raman- und IR-Frequenzmessungen

Raman									IR			
Fester Zustand			Lösung						Fester Zustand			
$Na_2C_2O_4$ K_2		$[Al(C_2O_4)_3]\cdot$ $\cdot Na_3\cdot 3H_2O$ K_3	$K_2C_2O_4 . H_2O$			$[Al(C_2O_4)_3] . K_3 . 3H_2O$			$K_2C_2O_4 . H_2O$		$[Al(C_2O_4)_3] . K_3 . 3H_2O$	
Marignan	Unsere Ergebnisse	Unsere Ergebnisse	Begun	Zuordnung Begun	Unsere Ergebnisse	Hester *	Zuordnung Hester	Unsere Ergebnisse	Begun	Unsere Ergebnisse	Fujita	Unsere Ergebnisse
			305	ν (CO$_2$)wag.					350		364	
422			449	ν (CO$_2$) def.	440			425			436	440
						470	δ				485	487
						585	ν_s (M– O)	570	525	527	585	585
									614	620		
									772	780		
875	877					865	δ (OCO)	870			820, 803	830, 810
			900	ν (C– C)	900	920	ν (C– C)	910			904	915
		985									1292, 1269	1306, 1280
			1 309	ν_s (C– O)	1 305				1 312	1 320		
						1 410	ν_a (C– O)				1405	1418
1 440	1 443	1 450	1 458	ν CO$_2$ wag.	1 445	1 420	ν_s (C– O)	1 425				
			1 487	ν_s (C– O)	1 480							
1 596	1 600		1 577	ν_a (C– O)	1 580				1 610	1 610		
		1 691				1 685	ν_a (C = 0)	1 690			1700, 1683	1712, 1679
		1 768				1 750	ν_s (C = 0)	1 765			1722	1734

* *Inorg. Chem.*, **3**, 513(1964)

ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN

Die gemessenen Werte der Frequenzen im Raman- und IR-Gebiet, sowie jene des Depolarisationsgrades sind in den Tabellen 1 bzw. 2 eingetragen. Die Werte des Depolarisationsgrades ρ wurden nach Rank und Kagarise[9] für Konvergenzfehler korrigiert. Die Korrektionskurve (Abb. 2) stellt die Abhängigkeit des wirklichen ρ-Wertes vom gemessenen ρ-Wert dar. Um den ganzen Bereich der möglichen ρ-Werte umfassen zu können, wurden folgende Linien gewählt: 314 cm^{-1} und 459 cm^{-1} des CCl_4, 802 cm^{-1} und 1028 cm^{-1} des C_6H_{12} und 3063 cm^{-1} des C_6H_6.

Tabelle 2

Depolarisationsgradmessungen

Substanz	ν cm^{-1}	Zuordnung	Typ	ρ
$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	900	$A_1(D_{2d})$ Begun	ν (C—C)	0,12
$[Al(C_2O_4)_3] \cdot K_3 \cdot 3H_2O$	910	$A\ (C_{2v})$ Hester	ν (C—C)	0,40
$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	1 305	$E\ (D_{2d})$ Begun	ν (C—O)	0,76
$Al(C_2O_4)_3] \cdot K_3 \cdot 3H_2O$	1 425	$A\ (C_{2v})$ Hester	ν (C—O)	0,40

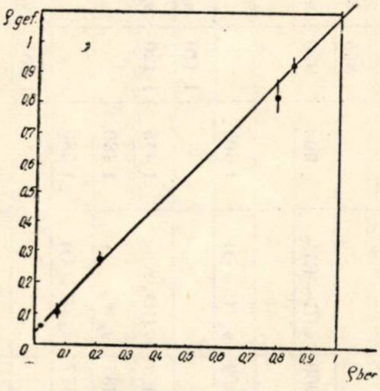


Abb. 2. — Einfluß des Konvergenzwinkels auf den beobachteten Depolarisationsgrad.

Die Genauigkeit der in den Tabellen angegebenen Werte beträgt ± 5 cm^{-1} für Frequenzen und 3,5% für den Depolarisationsgrad.

Beim Übergang von der D_{2d}-Gruppe des freien Ions zur C_{2v}-Gruppe des koordinierten Ions, müßte die depolarisierte 1305 cm^{-1}-Linie (Symmetrieklasse E) in die polarisierte 1425 cm^{-1}-Linie (Symmetrieklasse A_1) übergehen. Dies müßte in einer Abnahme des Wertes des Depolarisationsgrades vom obersten zum untersten theoretischen Wert zum Ausdruck kommen. Infolge der Behaltung der Symmetrieklasse, müßte die polarisierte 900 cm^{-1}-Linie (Symmetrieklasse A_1) in die ebenfalls polarisierte 910 cm^{-1}-Linie übergehen. Dies müßte sich in der Erhaltung eines für polarisierte Linien charakteristischen geringen Depolarisationsgrad äußern.

Die experimentellen Ergebnisse (Tab. 2) bestätigen unsere Vermutungen. Tatsächlich ändert sich der ρ-Wert der C—O-Schwingung von 0,76 auf 0,40, was für einen Übergang von einer depolarisierten zu einer polarisierten Linie zeugt, während der ρ-Wert der C—C-Schwingung von 0,40 auf 0,12 abnimmt, das heißt in den Grenzen einer polarisierten Linie bleibt.

---

[9] D. H. Rank und R. E. Kagarise, *J. Opt. Soc. Amer.*, **40**, 89 (1950).

Was die Änderungen der Schwingungsfrequenzen anbetrifft, erwarteten wir einerseits einen gleichartigen Einfluß des Kristallfeldes bzw. der Koordinierung auf die Schwingungen des freien $C_2O_4^{2-}$-Ions, andererseits unwesentliche Änderungen beim Übergang vom Komplex in wässeriger Lösung zum Komplex in festem Zustand.

Das Fehlen des Zusammenfallens von Raman- mit IR-Schwingungsfrequenzen des festen Natrium- bzw. Kaliumoxalats bestätigt die D_{2h}-Symmetrie des nichtkoordinierten $C_2O_4^{2-}$-Ions, im Einklang mit den Voraussetzungen von Lecomte [10] und den experimentellen Ergebnissen von Marignan.[11]

Das Vorfinden derselben Werte der Raman-Schwingungsfrequenzen beim $[Al(C_2O_4)_3]Na_3.3H_2O$ (bzw. K) in wässeriger Lösung, sowie beim festen Natrium- bzw. Kaliumoxalat bestätigt die ebene Struktur des koordinierten $C_2O_4^{2-}$-Ions.

Die Raman-Frequenzmessungen bestätigen ebenfalls, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, unsere Voraussetzungen über die Schwingungsfrequenzänderungen beim Übergang vom Komplex in wässeriger Lösung zum Komplex in festem Zustand.

---

[10] J. Lecomte, *Bull. Soc. chim. France*, **9**, 548 (1942).

[11] R. Marignan, *Bull. Soc. chim. France*, **15**, 350 (1948).

Revue Roumaine de Chimie. **11**, 1367 – 1372 (1966)

GAS CHEMISORPTION ON FERROMAGNETIC POWDER. I

HYDROGEN-NICKEL SYSTEM

T. CHIRULESCU and E. SEGAL
Centre of Physical Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania,
23, str. Dumbrava Roșie, Bucharest

Received July 13, 1966

The electronic interaction between an adsorbent and an adsorbate is investigated by following the variations produced in the magnetic properties of the adsorbent. In the present work hydrogen chemisorption on nickel catalysts is investigated at room temperature ; some particle size and magnetization-volume isotherm information were obtained. Some magnetization variation trends are also investigated.

INTRODUCTION

The gas adsorption on a supported nickel catalyst has been noticed [1, 2, 3, 4] to bring about modifications of the magnetical properties of the catalyst. Based on many observations of this kind, Selwood [5] has developed and substantiated a new investigation method for heterogeneous catalysis. This method's name is certified by information concerning the innermost mechanism of chemisorption and of some induced catalytic reactions.

The magnetical method is based on the change in the number of uncoupled electrons in the d band accompanying gas adsorption thereupon.

This change is obviously conditioned by the electronic interaction between metal and gas. The method is applicable but to ferromagnetic substances in finely granulated state and which are endowed with characteristic properties, known as collective paramagnetism. [6]

---

[1] H. Morris and P. W. Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 2245 (1943).

[2] P.W. Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3893 (1956).

[3] J. J. Broeder, L. L. Van Reijen and A. R. Korswagen, *J. Chim. phys.*, **54**, 37 (1957).

[4] E. L. Lee, J. A. Sabatka and P. W. Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 5391 (1957).

[5] P. W. Selwood, "Adsorption and Collective Paramagnetism", New York, Academic Press, 1962.

[6] C. P. Bean and I. S. Jacobs, in "Magnetism" (G.T. Rado, H. Suhl, ed.), vol. 3, Academic Press, New York and London, 1963, p. 271.

This paper aims at establishing the permeameter method, under our laboratory's conditions and considering the nickel-hydrogen system. In choosing this system we took into account the fact that the results supplied by the reference literature are well-known and the comparison drawn between our data and the above mentioned ones allowed of the achievement of the end in view.

We have been, thus, firstly interested in the shape of the magnetization curve of some nickel catalysts and in the isotherm volume-magnetization. By working up the resulted data, information on the grading of nickel particles as well as on the variation of the magnetization during the chemisorption of hydrogen on nickel have been obtained.

APPARATUS

The installation is similar to that used by Selwood [5] when studying the mechanism of hydrogen adsorption on nickel and is constituted of a high vacuum part and a magnetical measurements one (permeameter).

The high vacuum system allows to obtain pressures of the 10^{-6} torr order and includes : the rotary pump 1 ; the mercury diffusion pump 2 ; the liquid nitrogen traps 3, 5 ; ionization gauge 6 ; working cell 7, gas introductor 8–9 ; mercury manometer 12 and hydrogen holder 13. The gas introductor is manufactured as a 0.05 cm capillary welded between taps 8 and 9. The working principle of the permeameter has been theoretically substantiated by Barnett.[7] The permeameter (Fig. 2) is made up of a primary coil with approximately 4000 windings as uniformly as possible wire-wound on a pertinax core. The coil is fed from a rectifier by a switch, a rheostat and an ammeter. The gauging of the magnetic field has been performed with a d.c. fluxmeter connected to a small coil sound. Thus, for a 3 A intensity of current, the intensity of the magnetic field on the axis of the primary coil is 1000 oe whereas the field gradient along the axis is negligible.

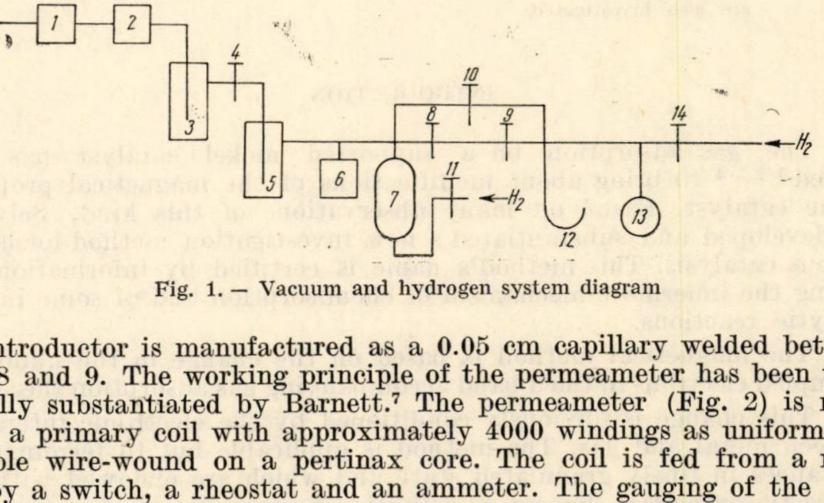


Fig. 1. — Vacuum and hydrogen system diagram

Within the primary there are two identical, coaxial measurement coils with a 4.5 cm distance in between. They are series connected and controlled, so that light spot of the ballistic galvanometer within their circuit should remain at rest when switching on or off the primary circuit. If a sample with ferromagnetic properties is introduced into the superior coil, the shifting of the light spot of the galvanometer, when varying the current intensity in the primary, is approximately linear as function of the magnetic susceptibility of the sample.

---

[7] S. J. Barnett, *J. Appl. Phys.*, **23**, 975 (1952).

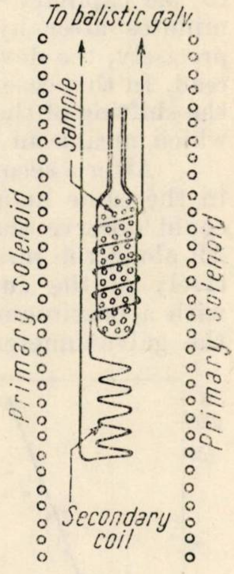


Fig. 2. — D.C.-Permeameter

For our measurements we made use as well of metallic nickel Riedel *p. a.* as of nickel supported on aluminosilica, with three different concentrations, as related to metallic nickel, according to a method given by Ciapetta. [8]

The support had the following composition: silica 12%, alumina 88%. After drying at 120° in the drying chamber, the catalyst was calcinated at 350° in the air, for six hours then weighed (approx. 7 g) and introduced into the working cell which was welded to the rest of the installation. The sample was then reduced at 350°, for 12 hrs, in a hydrogen stream [2] previously passed through a series of washing and drying vessels. The degassing took also place at 350°, *in vacuo*, and for that temperature, the final pressure was of 10^{-5} torr, the sample being afterwards cooled *in vacuo* at room temperature (the pressure of residual gases went down, up to $1-2\cdot10^{-6}$) where all measurements have been performed. Before starting the measurements, tap 11 for hydrogen admission in view of sample reduction, was flame cut, *in vacuo*, directly under the working cell; this was in order to permit the raising of the permeameter so that the working cell should enter the superior measurement coil. When degassing, holder 13 was also emptied. After closing taps 9 and 10, holder 13 was filled with hydrogen at a certain pressure read on manometer 12. The hydrogen was produced by electrolysis of an aqueous solution of potassium hydroxide and passed the same washing and drying vessels.

The measurements consisted in obtaining of the data necessary for drawing the magnetization curve of the sample, passing afterwards to the isotherm volume-magnetization. The magnetization curve was plotted in the following way: a certain value of the current intensity in the primary was established and the deviation of the light spot of the ballistic galvanometer was read on the scale when closing the primary current. We have obtained the magnetization curve by repeating the same operations for 10 values of the current intensity ranging from 0.3 to 3A. The intensity of the magnetic field was correspondingly varying between 100—1000 oe.

In order to draw the isotherm magnetization-volume the rest position of the light spot had been fixed at one of the extremities of the galvanometer scale and the sensitivity of the galvanometer adjusted so that for a 1000 oe intensity of the magnetic field (intensity of primary current = 3 A) the deviation of the light spot should be equal to half the scale length when closing the primary circuit. Afterwards the first hydrogen admission was performed by closing of taps 4,8 and opening of tap 9. By closing tap 9 and opening tap 8 a hydrogen volume equal to the capillary volume, taken as unit, has been let in; 5, 10 and 15 minutes after hydrogen admission the sample magnetization, or more precisely, the deviation of the light spot on the galvanometer scale was read. In this case one could find out that by closing the primary circuit, the shifting of the light spot no more coincided to the half length of scale which meant an alteration of the magnetical properties of the sample.

---

[8] F. G. Ciapetta and J. Hunter, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 147 (1953).

After a second hydrogen admission the measurements were repeated in the same manner a.s.o. The successive admissions went on until we could observe that no variation of the sample magnetization occurred. All along the measurements, the intensity of the magnetic field, respectively of the current in the primary circuit had been kept constant with a maximum ±0.8% error. Since the shiftings of the light spot of the galvanometer had been read with a ±0.4% maximum error, any relative magnetization variation over ±0.8% could be obviously assigned to the hydrogen chemisorption on nickel.

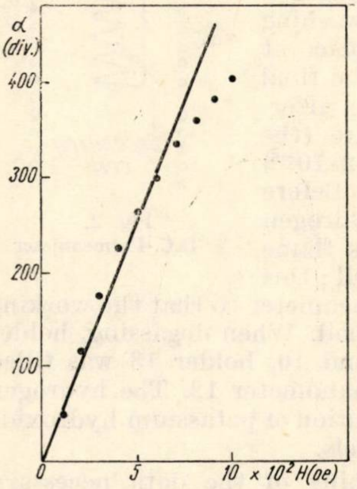


Fig. 3. — Magnetization as function of field

RESULTS AND DISCUSSION

A first measurement series referred to the nickel without support. Figure 3 indicates the magnetization curve which is approximately a straight line passing through the origin. The figure reveals a more marked linearity deviation in accordance with the increase in the intensity of magnetic field; the magnetization growth is however slower than the intensity of magnetic field. The magnetization reverse $1/\alpha$ as function of the intensity reverse of magnetic field 1/H has then been plotted; the straight line obtained for 1/H tending to zero has been extrapolated. Thus the saturation magnetization α_s [9] has been obtained. For deducing the mean radius of the nickel particle use has been made of the following relation deduced by Selwood [5]

$$\frac{\overline{V}^2}{\overline{V}} = \frac{3\,kT}{\mathrm{I}_{\mathrm{sp}}H} \cdot \frac{\alpha}{\alpha_s} = 2.54 \times 10^{-19} \cdot \frac{\alpha}{\alpha_s}\ \mathrm{cm}^3$$

where $k = 1.38 \times 10^{-6}$ erg/deg. Boltzmann constant
$T = 296°\mathrm{K}$ . . . . . . room temperature
$I_{\mathrm{sp}} = 485$ gauss . . . . spontaneous magnetization
$H = 1000$ oe
$\alpha =$ . . . . magnetization corresponding to $H = 1000$ oe
$\alpha_s =$ . . . . saturation magnetization.

---

[9] W. Heukelom, J. J. Broeder and L. L. Van Reijen, *J. Chem. Phys.*, 5, 474 (1954).

By replacing the values of α and α_s in the above mentioned relation and assigning to the value thus obtained the significance of the mean volume of the nickel particle, we acquired the value 27.6 Å as magnitude order of the mean radius. This calculation has been performed by assuming the medium particle as being spherical.

Figure 4 represents the isotherm magnetization-volume obtained on the same sample, at room temperatures, with a 1000 oe intensity of the magnetic field and a 20 torr pressure of the admitted hydrogen.

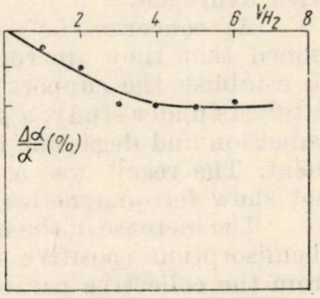


Fig. 4. — Magnetization-volume isotherm for hydrogen adsorbed on nickel

The isotherm has the same shape as the theoretical isotherm for the system under study and the maximum relative variation of magnetization is -2%. It is noteworthy that the former results are not affected by the fact that the sample had been or had not been previously submitted to a reduction process.

Intending to obtain a still greater magnetical effect we then performed a series of measurements on catalysts samples of nickel deposited on aluminosilica. The magnetization curves obtained, have been, like in the previous case, straight lines. We therefore may draw the conclusion that our samples are showing a collective paramagnetism.[10] The mean radius of the particles has been calculated by a similar method and the results are listed in the next table :

Table

Metal nickel concentration (%)	28.00	33.68	47.00
$\overline{R}$ (Å)	33.65	31.37	28.17

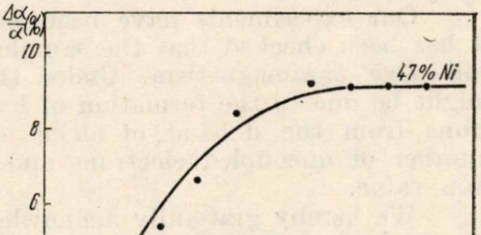


Fig. 5. — Magnetization-volume isotherms for hydrogen adsorbed on supported nickel catalysts

For the checking up of these values a study has been carried out by means of the electron microscopy. Since due to the heat treatment the particles agglomerate, only the diameter of these agglomerates where the magnetically active particles components are annihilated could be determined. To this end an electron microscope Philips EM 100 has been used. Figure 5 represents the isotherms magnetization-volume for the 3 samples obtained under nearly similar conditions as regards the pressure of admitted hydrogen and the environment temperature (25°); as a first remark on these isotherms it has to be stated that the magnetic effect of hydrogen chemisorption on supported nickel, under the above mentioned conditions, is a positive one, and the maximum value of this effect is function of the concentration of metallic nickel in sample. Another observation made during the measurements refers to the fact that the saturation of the magnetic effect does not coincide with saturation of sample surface with hydrogen.

---

[10] R. E. Dietz, "Doctoral Dissertation", Northwestern University, Evanston Illinois, 1960; quoted by Selwood [5].

As concerns the experimental results it ought to be lastly mentioned that they are reproducible within experimental errors. In order to establish the support's influence on the magnetical properties of the catalysts under study, a sample of this support was supposed to undergo reduction and degassing operations with subsequent magnetical measurement. The result was a negative one i.e. the support used by us does not show ferromagnetical properties.

The increase in the magnetization of nickel catalysts due to hydrogen chemisorption (positive effect) is generally assigned to the deviations from the collective paramagnetism. As a consequence of the heat treatment underwent by the catalyst before hydrogen admission, the particles size increases so that the orientation in the magnetic field is correspondingly prevented. The effect is the more marked, the greater the form anisotropy of particles, and the lower the temperature.[11] The presence of adsorbed hydrogen causes the magnetic anisotropy to drop and grants to the particles the corresponding capacity to better orientate themselves in the field. The phenomenon has been called by Mendelsohn and Norman[12] — spheridization.

Our experiments have been performed at room temperature and it has been checked that the samples do not show deviations from the collective paramagnetism. Under those conditions the positive effect might be due to the formation of hydride ions H^{-4}, which extract electrons from the d band of nickel and thus cause an increase in the number of uncoupled electrons and correspondingly in the magnetization value.

We hereby gratefully acknowledge the valuable help of physicist Th. Parteniu from the "Danubiana" works for his assistance in effecting the microphotograms with the electron microscope.

[11] R. J. Leak and P. W. Selwood, *J. Phys. Chem.*, **64**, 114 (1960).

[12] L. I. Mendelsohn and R. S. Norman, *J. Appl. Phys.*, **30**, 142S (1959).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1373–1381 (1966)

ПОЛИТЕРМЫ РАСТВОРИМОСТИ И ГИДРАТНЫЕ ФОРМЫ НИТРАТОВ ЛАНТАНА, ЦЕРИЯ (III) И ПРАЗЕОДИМА

К. Е. МИРОНОВ и А. П. ПОПОВ

**Институт неорганической химии Сибирского отделения
АН СССР, Новосибирск, 90**

Получена 17 мая 1066 г.

Представлены данные по ликвидусу, солидусу и температурам кипения для систем $H_2O-La(NO_3)_3$, $H_2O-Ce(NO_3)_3$ и $H_2O-Pr(NO_3)_3$ при атмосферном давлении. Показано существование гекса-, пента- и тетрагидратов нитратов названных элементов, а также низшей гидратной формы. Определены области стабильного существования перечисленных гидратов. Проявление в системах метастабильных равновесий вскрывает причину расхождения имеющихся в литературе данных по температурам плавления гидратированных форм нитратов лантана, церия и празеодима.

Данные литературы по температурным интервалам существования различных гидратных форм нитратов лантана, церия и празеодима немногочисленны и охватывают следующие области: 0—67° для нитрата лантана,[1,2] 0—80° для нитрата церия (III)[1,3] и 0—56° для нитрата празеодима.[1,4] Высказаны мнения о кристаллизации до +50° только шестиводных солей,[1,4] двух модификаций шестиводного нитрата лантана,[2,4] до + 54° шестиводного и выше четырехводного нитрата трехвалентного церия.[3] Мы изучили политермы растворимости для этих нитратов, записали некоторые кривые охлаждения и по этим данным попытались построить диаграммы фазовых превращений систем $H_2O-Ln(NO_3)_3$, где Ln=La, Ce, Pr. По системе $H_2O-Ce(NO_3)_3$ недавно появились[5] предварительные соображения.

Материалы и метод исследования. Использованы редкоземельные нитраты, приготовленные нами из окислов[6]. Чистота исходных окислов: La_2O_3 — 99,9%, CeO_3 — 99,8%, Pr_6O_{11} — 99,5%, разность до 100% составляет, главным образом, примесь окислов других редких земель.

---

[1] G. Brunisholz, J. P. Quincke и A. M. Kalo, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 14 (1964).

[2] J. N. Friend, *J. Chem. Soc.*, **59**, 824 (1935).

[3] И. И. Ангелов, *Труды Всесоюзного НИИ хим. реактивов*, **22**, 18 (1958).

[4] J. N. Friend, *J. Chem. Soc.*, **59**, 1430 (1935).

[5] B. Claudell, *Bull. Soc. Chim. France*, **6**, 1334 (1963).

[6] К. Е. Миронов, А. П. Попов, Е. Д. Ручкин и С. С. Бацанов, *Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим. наук*, **7**, 48 (1964).

При работе с составами, содержащими воды меньше, чем шестиводные соли, использованы одноводные или безводные нитраты, полученные вакуумной сушкой.[7] Вода для исследования системы бралась дважды дистиллированная.

Температуры кристаллизации определялись визуально-политермическим методом.[8] Отсчет температуры производился по микровольтметру типа М-194, присоединенному к медь-константановой термопаре; термопара градуировалась по точкам плавления-затвердевания ацетона (—95,4°), ртути (—38,9°), льда (0,0°), гидрохинона (+169°) и температуре кипения воды (100,0°). Точность отсчета температуры ±0,2°.

В связи с трудностью кристаллизации, из-за образования метастабильных фаз и переохлаждения растворов, на некоторых участках применялся метод затравок и температура ликвидуса отмечена только по исчезновению последних кристаллов. Кривые охлаждения и нагревания записывались по визуальным отсчетам температуры через каждые 15 секунд для составов, представлявших интерес для построения диаграмм.

Система вода-нитрат лантана (*табл. 1*). Кривая ликвидуса состоит из линии кристаллизации льда (ветвь АВ, рис. 1), а также линий кристаллизации гидратов нитрата лантана: 6-, 5-, 4- и 3- водного. При содержании в смесях более 80% безводной соли осадок при нагревании полностью не растворяется: смеси закипают. Линия предположительных температур кипения на рисунке показана штрих-пунктиром. Ветвь *ВС* принадлежит шестиводной соли. Наши данные хорошо совпадают с данными.[1] Ветвь *CD* мы считаем соответствующей пятиводной соли. Ее существование (как метастабильной фазы при +25°) мы показали ранее,[9] и точка растворимости пятиводной соли в воде лежит не-

Таблица 1

Система $H_2O-La(NO_3)_3$

№№ составов	вес. % безводной соли	t^0 ликвидуса, °С	№№ составов	вес. % безводной соли	t^0 ликвидуса °С
1	0,0	0,0	14	59,2	21,4
2	8,6	— 0,3	15	61,0	27,7
3	18,5	— 2,6	16	62,6	36,3
4	23,3	— 4,9	17	64,0	41,3
5	35,6	— 9,5	18	65,3	48,6
6	40,2	—12,8	19	66,5	52,7
7	45,9	—18,1	20	67,6	55,4
8	48,9	—22,9	21	70,2	60,9
9	51,3	—25,9	22	73,4	69,9
10	52,4	—15,0	23	76,6	79,9
11	54,4	2,7	24	78,8	98,4
12	55,3	5,3	25	79,9	122,0
13	57,9	15,8			

Примечания: 1. Из составов 1-9 первично кристаллизуется лед, из 9 — 17 — $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, из 17 — 21 — $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 22—23—$La(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$, 24—25—$La(NO_3 \cdot 3H_2O$.
2. Приведены данные только для стабильных равновесий.

---

[7] К. Е. Миронов и А. П. Попов, *Труды ИРЕА* (в печати).

[8] А. Г. Бергман и Н. П. Лужная, „Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа", АН СССР, Москва, 1951, стр. 28.

[9] К. Е. Миронов, А. П. Попов и Л. А. Хрипин, *Журн. неорг. химии* (в печати).

посредственно на продолжении в область низких температур ветви *CD* (рис. 1). Ветвь *DE* отнесена к четырехводной и *EF* — к трехводной соли по отсутствию у них на кривой *ДТА*[9] эффекта около 70° и формированию именно таких гидратов из шестиводной соли под действием азотной кислоты: как известно, добавка третьего компонента влияет аналогично действию температуры[10].

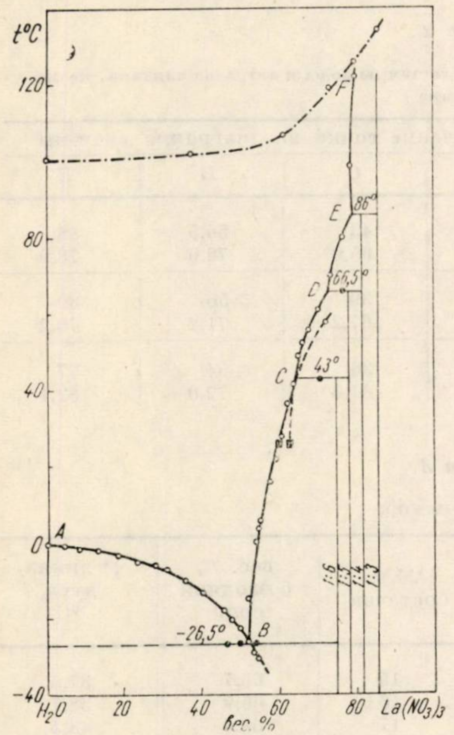


Рис. 1. — Диаграмма системы $H_2O-La(NO_3)_3$.

-о-о-о- ликвидус (стабильные равновесия); --о--о-ликвидус (метастабильные равновесия); -·-о-·-о-·- температуры кипения растворов; ● солидус; ■ данные изотермической растворимости[9]; 1:6, 1:5 и др. – гидраты безводной соли.

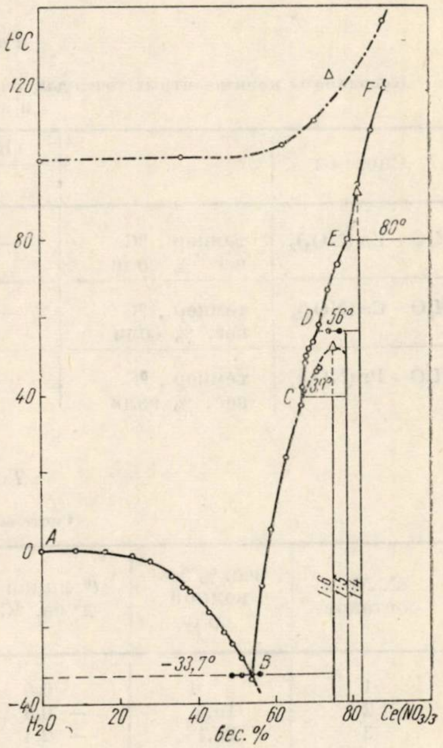


Рис. 2. — Диаграмма системы $H_2O-Ce(NO_3)_3$.

Δ – данные[5]; остальные обозначения те же, что и на рис. 1.

Ни один из этих гидратов не плавится конгруэнтно. При нагревании они отщепляют по одной молекуле воды, что можно представить уравнением перитектического равновесия

$$La(NO_3)_3\cdot nH_2O \rightleftarrows La(NO_3)_3\cdot(n-1)\,H_2O + H_2O. \qquad (1)$$

Сведения о нонвариантных точках собраны в табл. 2. Переход шестиводной в пятиводную соль при $+43°$ подтверждается данными Фрэнда[2], принявшего его за переход полиморфных разновидностей шестиводной соли. Брунисхольц с сотр.[1] не могли найти точки перехода, т.к. ближайшие значения определений у них лежат при 35 и 50°.

---

[10] Н. С. Курнаков, „Избранные труды", Москва, Изд. АН СССР, 1960, том I, стр. 145, 161—162.

Таблица 2

Координаты нонвариантных точек для двойных систем из воды и нитратов лантана, церия и празеодима

Системы		Обозначение точки на диаграмме системы			
		B	*C*	*D*	*E*
$H_2O-La(NO_3)_3$	темпер., °C	$-26,5$	43	66,5	86
	вес. % соли	51,9	65,0	72,6	78,9
$H_2O-Ce(NO_3)_3$	темпер., °C	$-33,7$	39	56	80
	вес. % соли	53,4	67,2	71,2	79,2
$H_2O-Pr(NO_3)_3$	темпер., °C	$-29,7$	36	54	77
	вес. % соли	53,4	64,9	72,0	82,1

Таблица 3

Система $H_2O-Ce(NO_3)_3$

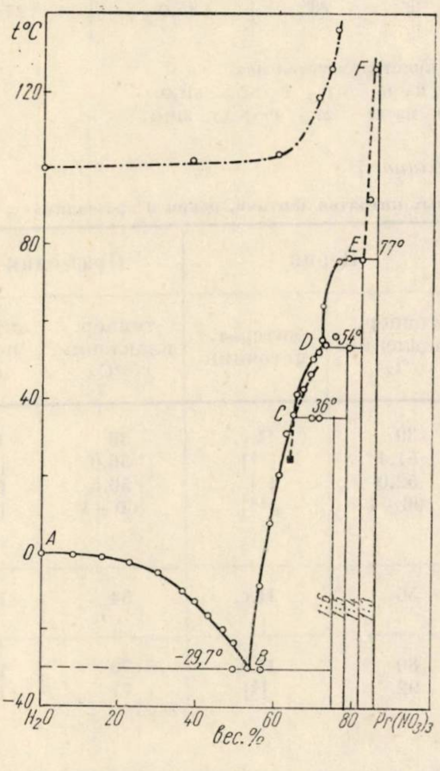
№№ составов	вес. % безводной соли	t^0 ликвидуса, °C	№№ составов	вес. % безводной соли	t^0 ликвидуса, °C
1	0	0,0	15	66,7	37,6
2	16,5	$-0,5$	16	66,9	38,7
3	23,1	$-2,4$	17	68,4	48,5
4	27,5	$-3,0$	18	68,5	49,7
5	36,5	$-10,0$	19	68,9	51,9
6	46,4	$-21,4$	20	70,0	53,0
7	51,8	$-28,2$	21	71,8	57,7
8	53,8	$-33,5$	22	73,2	62,2
9	55,8	$-9,3$	23	74,0	67,3
10	58,0	4,3	24	76,3	74,1
11	58,9	4,9	25	79,2	80,0
12	60,9	17,9	26	81,7	94,0
13	63,1	23,3	27	85,1	108,0
14	63,7	28,9	28	88,1	119,5

Примечание: Из составов 1-8 первично кристаллизуется лед,
из 8–15 – $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, из 16–19 – $Ce(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$,
из 20–24 – $Ce(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$, из 25–28 – низший гидрат $Ce(NO_3)_3$.

Система вода-нитрат церия (*табл. 3*). Диаграмма системы аналогична описанной для нитрата лантана. Растворимость шестиводной соли (ветвь *BC*) удовлетворительно подтверждается данными.[1,3] Ветвь *CD* соответствует кристаллизации пятиводной соли. По данным Ангелова[3] растворимость нитрата церия в области 45–56° уменьшается, что примерно соответствует области кристаллизации пятиводной соли на рис. 2. Все гидраты в равновесном состоянии плавятся инконгруэнтно.

Точки нонвариантного равновесия указаны в табл. 2. Состав фазы, кристаллизующейся по ветви EF, не установлен. Он должен содержать меньше четырех молекул кристаллизационной воды. Наши данные подтверждаются результатами исследования четырехводного нитрата церия.[5] Если предположить, что Клоделю с сотр.[5,11] удалось реализовать конгруэнтное плавление гексагидрата в метастабильной области (продолжив ветвь BC до точки C_1, получим максимум при +52 по Клоделю), то очевидно хорошее соответствие данных, наших и Клоделя, по гексагидрату нитрата церия. Устойчивость метастабильных фаз некоторых нитратов РЗЭ показана нами ранее.[9, 12]

Система вода-нитрат празеодима (*табл. 4*). Общий вид диаграммы (рис. 3) напоминает предыдущие. Наши данные по растворимости нитрата празеодима в воде совпадают с данными.[1, 4] Данные согласуются с существованием пятиводной соли в метастабильном состоянии (продолжение ветви DC в область низких температур). Ветвь DE, соответствующая четырехводной соли, в отличие от предыдущих систем, имеет тен-

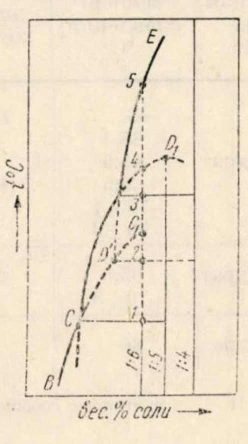


← Рис. 3. — Диаграмма плавкости системы $H_2O - Pr(NO_3)_3$.

▪ – данные изотермической растворимости[14]; остальные обозначения те же, что и на рис. 1.

Рис. 4. — Схема взаимного перехода высших гидратных форм редкоземельных нитратов.

BC – стабильное; $CD'C_1$ – метастабильное плавление гексагидрата; CD – стабильное, DD_1 – метастабильное плавление пентагидрата; DE – стабильное, DD' – метастабильное плавление тетрагидрата; 1, 2, C_1, 3, 4, 5 – возможные температуры превращения состава $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.



---

[11] B. Claudell, V. Trombouze и J. Veron, *Bull. Soc. Chim. France*, **3**, 409 (1963).

[12] К. Е. Миронов, Е. Д. Синицина и А. П. Попов, *Журн. неорг. хим.* (в печати).

Таблица 4

Система H_2O—$Pr(NO_3)_3$

№№ составов	вес. % безводной соли	t^0 ликвидуса, °C	№№ составов	вес. % безводной соли	t^0 ликвидуса, °C
1	8,8	− 0,2	13	63,2	31,9
2	15,3	− 0,7	14	63,6	34,3
3	22,8	− 2,1	15	65,9	42,5
4	30,0	− 5,4	16	69,9	51,3
5	36,2	− 9,7	17	71,1	53,1
6	39,5	−12,3	18	72,1	56,1
7	43,1	−15,9	19	72,2	64,7
8	49,8	−22,9	20	76,1	76,4
9	53,6	−29,7	21	78,8	77,5
10	56,3	− 8,1	22	84,0	92,8
11	58,8	+ 8,3	23	85,0	127,0
12	61,0	21,3			

Примечание: Из составов 1—9 первично кристаллизуется лед,
из 9 – 14 – $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, из 15 – 17 – $Pr(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$,
из 19 – 21 – $Pr(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$, из 22 – 23 – $Pr(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$.

Таблица 5

Температуры плавления гидратированных нитратов лантана, церия и празеодима

Нитрат элемента	Лантан		Церий		Празеодим	
Гидратная форма нитрат	темпер. плавления °C	литерат. источник	темпер. плавления, °C	литерат. источник	темпер. плавления, °C	литерат. источник
Гексагидрат	43 65,4 65,5 66,5 70±1 70±3	Н.с.*) [2] [17] [15,16] [18] [9]	39 51,4 52,0 96±1	Н.с. [15] [5] [18]	36 56,0 56,5 60±1	Н.с. [4] [15] [18]
Пентагидрат	66,5 70±3	Н.с. [9]	56	Н.с.	54	Н.с.
Тетрагидрат	86	Н.с.	80 92	Н.с. [5]	70 77	[19] Н.с.

*) Н. с. – настоящее сообщение.

денцию к выявлению максимума. Эта тенденция, по-видимому, подтверждается структурным исследованием, согласно которому комплексы $Pr(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ соединяются в структуру $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ водородными связями через две молекулы воды.[13] В области *EF*, отнесенной нами к трехводному нитрату празеодима (по аналогии с изучением дегидратации в присутствии азотной кислоты[14], получены данные, плохо воспроизводимые из-за большого переохлаждения и интенсивного улетучивания воды. На рис. 3 предположительно показана линия температур кипения. Положение нонвариантных точек системы приведено в табл. 2.

---

[13] И. М. РУМАНОВА, Г. Ф. ВОЛОДИНА и Н. В. БЕЛОВ, *Кристаллография*, **9**, 642 (1964).

О температурах плавления гидратных форм нитратов. Данные литературы значительно расходятся в указании температур плавления рассматриваемых гидратов нитратов РЗЭ (табл. 5). Полученные диаграммы позволяют подойти к рассмотрению фиксируемых эффектов с единой точки зрения. На рис. 4 схематически изображен участок диаграммы двойной системы вода-нитрат РЗЭ. Из схемы видно, что для твердой шестиводной соли, с учетом метастабильных равновесий, характерных для редкоземельных нитратов, можно представить 6 случаев перехода различных фаз для такого состава при нагревании:

Точка 1: $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O_{\text{стаб.}} \rightleftarrows Ln(NO_3)_3 \cdot 5H_2O_{\text{стаб.}} + H_2O.$ (1)

Точка 2: $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O_{\text{метастаб.}} \rightleftarrows Ln(NO_3)_3 \cdot 4H_2O_{\text{метастаб.}} + 2H_2O.$ (2

Точка C_1: $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O_{\text{метастаб.}} \rightleftarrows$ жидкость. (3)

Точка 3: $Ln(NO_3)_3 \cdot 5H_2O_{\text{стаб.}} \rightleftarrows Ln(NO_3)_3 \cdot 4H_2O_{\text{стаб.}} + H_2O.$ (4)

Точка 4: $Ln(NO_3)_3 \cdot 5H_2O_{\text{метастаб.}} \rightleftarrows$ жидкость. (5)

Точка 5: $Ln(NO_3)_3 \cdot 4H_2O_{\text{стаб.}} \rightleftarrows$ жидкость. (6)

Превращения в точках 1,3 и 5 (уравнения (1), (4) и (6) соответственно) отражают стабильные равновесия. Случаям возможного плавления соответствуют уравнения (3), (5) и (6), причем уравнения (3) и (5) отражают метастабильные процессы. В определенных условиях возможно проявление отдельных из перечисленных равновесий, или их сочетаний в некоторой последовательности, что позволяет объяснить причину расхождений данных различных авторов, работавших разными методами.

При быстром нагревании, что характерно для термографической записи процессов, исходный продукт может не успеть приобрести устойчивую структуру и сохранит структуру исходного продукта выше температурного предела устойчивости (точка 1, уравнение (1)). Такая метастабильная структура может превратиться в другую метастабильную же фазу (точка 2, уравнение (2)), или при отсутствии зародышей стабильной фазы (пентагидрата) даже расплавиться (точка C_1, уравнение (3)). Процесс плавления в этом случае будет конгруэнтным.

При медленном нагреве и небольшой навеске, что характерно для капиллярного метода, в процессе нагревания может наблюдаться или задержка превращения (для такого случая менее характерная) или даже частичная дегидратация вещества из-за улетучивания водяного пара. В этих случаях не исключена возможность наблюдения исчезновения последних кристаллов не успевшей претерпеть второго превращения фазы пятиводной соли в метастабильной области (точка 4, уравнение (5)) или плавления получившейся из-за обезвоживания пятиводной соли также в метастабильной области (точка D_1, конгруэнтное плавление аналогично случаю в точке C_1).

---

[14] К. Е. Миронов, Е. Д. Синицина и А. П. Попов, *Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим. наук*, **11**, 48 (1964).

[15] L. L. Quill, R. F. Robey и S. Seifter, *Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.*, **9**, 389 (1937).

[16] L. L. Quill и R. F. Robey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 1071 (1937).

При нагревании со скоростью, обеспечивающей протекание равновесных процессов, должны наблюдаться эффекты для точки 1 (уравнение (1)), точки 3 (уравнение (4)) и точки 5 (уравнение (6)). При визуальном наблюдении не исключена возможность принять переход в точке 3 за температуру плавления, так как он происходит со значительным уменьшением твердой фазы. Истинному плавлению соответствует только исчезновение последних кристаллов тетрагидрата в точке 5.

Для нитрата лантана экспериментально найденные температуры плавления шестиводной соли (табл. 5) лежат в интервале 65—70°. При равновесных условиях (рис. 1) гексагидрат по уравнению (1) превращается в пятиводную соль при 43°, а при 66,5° пятиводная соль превращается в четырехводную по уравнению (4). Эффект дегидратации шестиводной соли при 43° не замечался раньше, т.к. он, по-видимому, сопровождается малым тепловым эффектом. При образовании тетрагидрата этот эффект более значителен, что может быть объяснено различием связи шестой и пятой молекул воды в гидратах нитрата лантана. [9] Последняя температура отмечена всеми исследователями и она принималась за температуру плавления гексагидрата, причем ее считали даже температурой конгруэнтного плавления, [17] т.е. реализацией точки C_1 (рис. 4). Последние кристаллы при равновесном нагревании шестиводной соли исчезают при 74° (полное плавление фазы стабильного тетрагидрата), а если плавится метастабильная фаза пятиводной соли (частичное улетучивание воды может способствовать ее образованию), то при 69—70° это значение близко к найденной капиллярным методом температуре плавления 70±1. [18]

Интересны данные по гидратам нитрата церия. В этой системе, по-видимому, удается реализовать [5] температуру конгруэнтного плавления шестиводной соли. Иначе говоря, структура гексагидрата может сохраняться в метастабильной области (выше температуры его равновесного перехода в пятиводную соль). В связи с этим гексагидрат $Ce(NO_3)_3$ может явиться интересным объектом для исследования изменения структуры оптическими методами при нагревании, как это пытались сделать Рипан с сотрудниками для гидратов нитрата уранила.[20] Инконгруэнтное плавление при нагревании тетрагидрата $Ce(NO_3)_3$ происходит при 80°, а последние кристаллы исчезают при 93°. Последняя цифра подтверждает заключение [5] о том, что наблюдавшаяся [18] температура плавления гексагидрата 96 ± 1° должна быть отнесена к исчезновению последних кристаллов четырехводной соли.

Для нитрата празеодима данных по температурам плавления меньше всего. Температура 70° определена нами по термограмме $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$,[19] и ее следует принять по аналогии с нитратом лантана за термический эффект плавления тетрагидрата. Причины расхождения других данных объясняются аналогично двум разобранным выше случаям.

---

[17] И. С. Рассонская, Я. С. Шенкин и В. А. Клевке, *Журн. неорг. хим.*, **8**, 617 (1966).

[18] W. W. Wendlandt и R. G. Sewell, *Texas J. Sci.*, **13**, 231 (1961).

[19] М. Н. Амброжий и Е. Ф. Лучникова, Сб. „Редкоземельные элементы", Москва, Изд. АН СССР, 1963, стр. 39.

[20] R. Ripan, Z. Székely и G. Kiss-Imreh, *Rev. Roumaine Ch'm.*, **10**, 403 (1965).

Разброс данных примерно в пределах ±5° для наблюдавшихся температур плавления может быть объяснен различием применявшихся методов (капиллярный, термографический, визуальный и др.) и скоростей изменения температуры, что особенно должно сказываться при возможном проявлении метастабильных равновесий.

Авторы благодарны Б. Клоделю и Р. Рипан с сотрудниками за присланные оттиски своих сообщений, что облегчило нашу работу.

ВЫВОДЫ

1. Построены диаграммы фазовых превращений систем $H_2O-La(NO_3)_3$, $H_2O-Ce(NO_3)_3$, $H_2O-Pr(NO_3)_3$ от температур полного затвердевания до температур кипения.

2. Проведен анализ причин расхождения данных по температурам плавления высших гидратных форм нитратов лантана, церия и празеодима.

3. Показана возможность реализации метастабильных равновесий. наиболее характерных для систем с гидратом нитрата церия.

Список использованных химических формул

H_2O
$La(NO_3)_3$
$Ln(NO_3)_3$
Ln, La, Ce, Pr
La_2O_3
CeO_2
Pr_6O_{11}
$La(NO_3)_3 \cdot nH_2O$
$La(NO_3)_3 \cdot (n-1)H_2O$
$Pr(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$
$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
$Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$стаб.
$Ln(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$стаб.
$Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$метастаб.
$Ln(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$метастаб.
$Ln(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$стаб.
$Ln(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$стаб.
$Ln(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$метастаб.
$Ce(NO_3)_3$
$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
$La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$
$La(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$
$La(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$
$Pr(NO_3)_3$
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
$Ce(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$
$Ce(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$
$Pr(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$
$Pr(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1373–1381 (1966)

Revue Roumaine de Chimie. 11, 1383–1388 (1966)

KOMPLEXVERBINDUNGEN DREIWERTIGER METALLE MIT ORGANISCHEN HYDROXYSÄUREN. VII

LEITFÄHIGKEITSUNTERSUCHUNGEN AN EISEN-WEINSÄUREVERBINDUNGEN

H. BEDNAR, V. BEDNAR, I. LUPU und E. ŞUTEU

vom Lehrstuhl für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule, Braşov

Eingegangen am 11. April 1966

Vorliegende Arbeit enthält Untersuchungen über die Wechselwirkung zwischen dreiwertigem Eisen und Weinsäure. Durch Leitfähigkeitsmessungen, konnten Chelatverbindungen im Verhältnis 1 : 1 und 1 : 3 nachgewiesen werden. Es wurde gezeigt, daß zwischen Reaktionsstöchiometrie und dem Bindungsverhältnis nicht immer Übereinstimmung herrscht.

Das Problem der Wechselwirkung zwischen Fe^{3+} und dem Weinsäureanion wurde schon von verschiedenen Autoren vielseitig untersucht. Die Literaturangaben sind jedoch sehr widersprechend. So berichtet A. Paira,[1] über eine schwerlösliche Ferriweinsäure im Verhältnis 1 : 1, W. Franke[2] bestätigt diese Angaben und zeigt, daß sich im alkalischen Gebiet noch eine beständige Komplexverbindung im Verhältnis 1 : 3 zwischen dem dreiwertigen Eisen und der Weinsäure bildet.

H. Großmann und A. Loeb[3] dagegen geben das Verhältnis 1 : 2 an ohne von der Ferriweinsäure zu sprechen, während Bobtelsky und I. Jordan[4] die Verhältnisse 2 : 3 und 3 : 2 zwischen Fe^{3+} und der Weinsäure finden. Die zuletzt angeführten Autoren teilen den Karboxylgruppen die Hauptrolle zu, während die Hydroxylgruppen nur eine untergeordnete Rolle spielen.

In unseren eigenen Mitteilungen[5–10] konnten wir zeigen, daß die Hydroxylgruppen keine untergeordnete sondern oft ausschlaggebende Rolle spielen.

In einer unlängst erschienenen Mitteilung bestätigten I. Cădariu und Z. Andrei[11] das Molverhältnis 1 : 1 und die hervorragende Rolle der Hydroxylgruppen.

[1] A. Paira, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **47**, 1773 (1914).
[2] W. Franke, *Liebigs Ann. Chem.*, **475**, 37 (1929); **486**, 242 (1931).
[3] H. Grossmann und A. Loeb, *Z. phys. Chem.*, **72**, 102 (1910).
[4] M. Bobtelsky und J. Jordan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1824 (1945); **69**, 2286 (1947).
[5] I. Cădariu und H. Bednar, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem*, **2**, 7 (1959).
[6] H. Bednar, *Rev. Chim. (Bucureşti)*, **14**, 403 (1963).
[7] H. Bednar, *Bul. Şti. Fac. Ind. Lemn.*, **2**, 219 (1966).
[8] H. Bednar und V. Bednar, *Bul. Şti. Fac. Ind. Lemn.*, **2**, 257 (1966).
[9] H. Bednar, *Bul. Şti. Fac. Ind. Lemn.*, **2**, 241 (1966).
[10] H. Bednar und I. Manu, Unter Druck. Bul. Inst. Politeh. „Gheorghe Gheorghiu-Dej".
[11] I. Cădariu und Z. Andrei, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **2**, 59 (1962).

Was nun die Leitfähigkeitsmethode anbetrifft, konnten I. Cădariu und T. Goina [12] zeigen, daß im Verlauf der Wechselwirkung zwischen Al^{3+} und den Hydroxylsalzen eine Leitfähigkeitszunahme eintritt, welche sie durch Protonenabgabe der Hydroxylgruppen erklärten. Die oben angeführten Autoren führen auch eine neue Arbeitsmethode ein, auf Grund von Lösungen mit gleicher Leitfähigkeit, während die Zusammensetzung der Lösungen in Volumprozenten ausgedrückt wird. Diese neue Arbeitsmethode erlaubt das direkte Ablesen aller Vorgänge in dem Lösungsgemisch aus den Leitfähigkeitskurven da diese direkt alle Abweichungen von der Additivität anzeigen.

EXPERIMENTELLES

Als Arbeitsverfahren wurde die von I. Cădariu und T. Goina [12] vorgeschlagene Methode benützt.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden teilweise mit Hilfe eines Triodometers RFT TG 4 und teilweise mit Hilfe einer Meßbrücke mit elektronischem Tongeber ($\nu \sim 900$ Hz) durchgeführt. Die Meßgenauigkeit war nicht größer als 0,5 % der gemessenen Widerstände. Die Arbeitstemperatur wurde auf 20 ± 0,02°, mit Hilfe eines Höppler-Ultrathermostaten konstant gehalten. Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden zwei Eintauchmeßzellen mit Kapazitäten von 0,37 cm^{-1} und 0,44 cm^{-1} benützt.

Es wurden folgende 6 Systeme untersucht:

1. $C_4O_6H_6 \ - Fe^{3+}$
2. $C_4O_6H_4^{2-} - Fe^{3+}$
3. $C_4O_6H_5^{-} - Fe^{3+}$
4. $C_4O_5H_4^{2-} - Fe^{3+}$
5. $C_4O_4H_4^{2-} - Fe^{3+}$
6. $(nC_4O_6H_4^{2-} : Fe^{3+})-OH^-$

In Tabelle 1 sind die Versuchsdaten der untersuchten Systeme wiedergegeben:

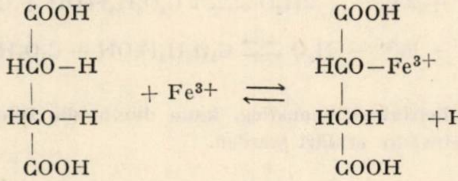
Tabelle 1

System Nr.	Ausgangslösungen	Konz. mMol/l	Widerstand Ω	Leitfähigkeit Ω^{-1}
1.	$C_4O_6H_6$	33	195	513.10^{-5}
	$FeCl_3$	4	199	502.10^{-5}
2.	$C_4O_6H_4^{2-}$	15	160	625.10^{-5}
	$FeCl_3$	5	162	617.10^{-5}
3.	$C_4O_6H_5^{-}$	24	188	531.10^{-5}
	$FeCl_3$	4	193	519.10^{-5}
4.	$C_4O_5H_4^{2-}$	32	94,5	1056.10^{-5}
	$FeCl_3$	10	95,7	1045.10^{-5}
5.	$C_4O_4H_4^{2-}$	39	95,6	1046.10^{-5}
	$FeCl_3$	10	95,7	1045.10^{-5}
6.	*a)* $nC_4O_6H_4^{2-}$ $n=3$	15	264	379.10^{-5}
	$FeCl_3$	5		
	NaOH	11	264,5	378.10^{-5}
	b) $nC_4O_6H_4^{2-}$ $n=6$	60	163	612.10^{-5}
	$FeCl_3$	10		
	NaOH	18	166	603.10^{-5}

---

[12] I. Cădariu und T. Goina, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **2**, 15 (1962).

Wie aus Abbildung 1 hervorgeht, zeigt die Leitfähigkeitskurve für das erste System ein Maximum entsprechend dem Verhältnis 1 : 1. Aus diesen Versuchsdaten ist auf die Bildung von wahrscheinlich nicht chelatisierter Ferriweinsäure zu schließen, welcher wahrscheinlich folgende Strukturformel zukommt :



$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ HCO-H \\ | \\ HCO-H \\ | \\ COOH \end{array} + Fe^{3+} \rightleftharpoons \begin{array}{c} COOH \\ | \\ HCO-Fe^{3+} \\ | \\ HCOH \\ | \\ COOH \end{array} + H^+ \qquad (1)$$

Im Falle des zweiten Systems zeigt die Leitfähigkeitskurve ein Maximum entsprechend dem Verhältnis $2Fe^{3+}$: 1 $C_4O_6H_4^{2-}$ und ein Minimum entsprechend dem Verhältnis 1 Fe^{3+} : $2C_4O_6H_4^{2-}$ wie aus Abbildung 2 ersichtlich.

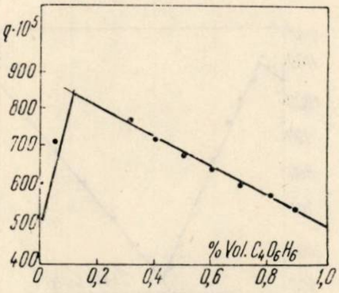


Abb. 1. — Die Leitfähigkeitskurve des nichtäquimolaren Systems : Fe^{3+} : $C_4O_6H_6$ mit gleicher Anfangsleitfähigkeit.

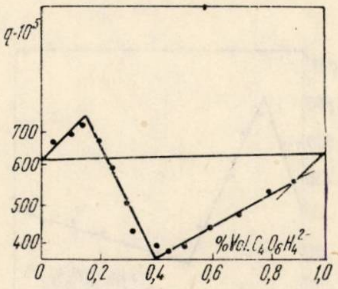
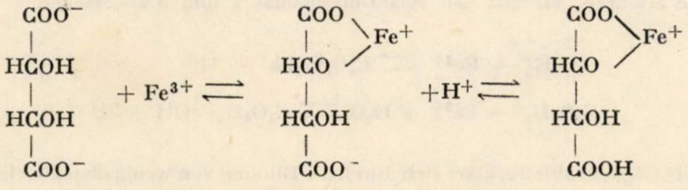
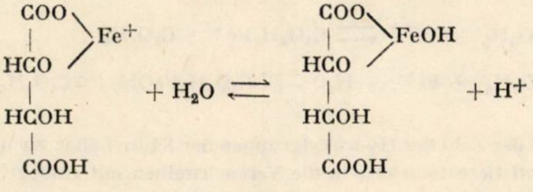


Abb. 2. — Die Leitfähigkeitskurve des nichtäquimolaren Systems : Fe^{3+} : $C_4O_6H_4^{2-}$ mit gleicher Anfangsleitfähigkeit.

Die Leitfähigkeitszunahme kann auch in diesem Fall durch Protonenabgabe seitens einer Hydroxylgruppe des Weinsäureanions erklärt werden.



(2)



(3)

Wie aus den Reaktionschemas zu ersehen ist, geht die lösliche Form der chelatisierten Ferriweinsäure durch Hydrolyse in eine sehr schwer lösliche Form über.

Die bei weiterem Anstieg der Konzentration des Weinsäureanions feststellbare Leitfähigkeitsabnahme kann durch die Bildung von wenig disoziierter Weinsäure sowie von saurem Natriumtartrat erklärt werden :

$$3\,C_4O_6H_4^{2-} + 2\,Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftarrows 2\,C_4O_6H_4FeOH + C_4O_6H_6 \qquad (4)$$

$$2\,C_4O_6H_4^{2-} + Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows C_4O_6H_4FeOH + C_4O_6H_5^{-} \qquad (5)$$

Der nun folgende Leitfähigkeitsanstieg, kann durch die Bildung des leichtlöslichen Natriumsalzes der Ferriweinsäure erklärt werden.

$$3\,C_4O_6H_4^{2-} + Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows C_4O_6H_3FeOH^{-} + 2C_4O_6H_5^{-} \qquad (6)$$

Wie aus Abbildung 3 zu ersehen, zeigt die Leitfähigkeitskurve für das dritte System ein Maximum beim Verhältnis 1 : 1 und ein Minimum beim Verhältnis $1Fe^{3+} : 4C_4O_6H_5^{-}$.

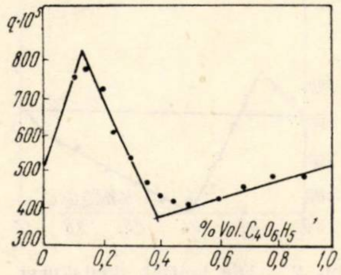


Abb. 3. — Die Leitfähigkeitskurve des nichtäquimolaren Systems : $Fe^{3+} : C_4O_6H_5^{-}$ mit gleicher Anfangsleitfähigkeit.

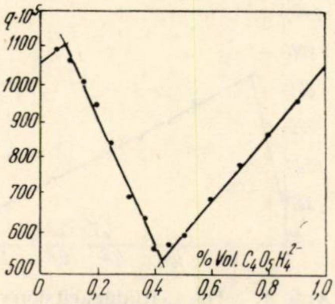


Abb. 4. — Die Leitfähigkeitskurve des nichtäquimolaren Systems : $Fe^{3+} : C_4O_5H_4^{2-}$ mit gleicher Anfangsleitfähigkeit.

Der Leitfähigkeitsanstieg läßt sich auch in diesem Fall durch die Bildung chelatisierter Ferriweinsäure erklären, wie aus den Reaktionschemas 7 und 8 zu ersehen :

$$C_4O_6H_5^{-} + Fe^{3+} \rightleftarrows C_4O_6H_4Fe^{+} + H^{+} \qquad (7)$$

$$C_4O_6H_5^{-} + Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows C_4O_6H_4FeOH + 2H^{+} \qquad (8)$$

Der Leitfähigkeitsabfall erklärt sich durch die Bildung von wenig dissoziierter Weinsäure :

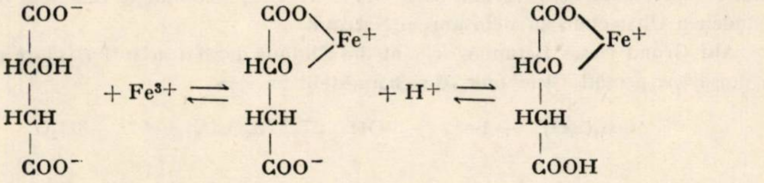
$$2\,C_4O_6H_5^{-} + Fe^{3+} \rightleftarrows C_4O_6H_4Fe^{+} + C_4O_6H_6 \qquad (9)$$

$$3\,C_4O_6H_5^{-} + Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows C_4O_6H_4FeOH + 2C_4O_6H_6 \qquad (10)$$

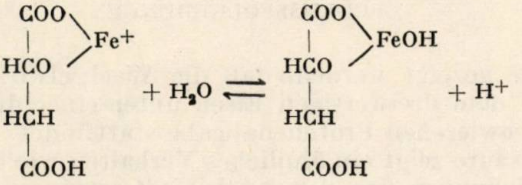
Um den Einfluß der Zahl der Hydroxylgruppen der Säure näher zu untersuchen, wurden auch die Apfelsäure und Bernsteinsäure in die Versuchsreihen mit einbegriffen.

Wie aus Abbildung 4 zu ersehen, zeigt die Leitfähigkeitskurve für das vierte System, ein wenig ausgeprägtes Maximum beim Verhältnis $2Fe^{3+} : 1C_4O_5H_4^{2-}$ und ein Minimum beim Verhältnis $1Fe^{3+} : 2C_4O_5H_4^{2-}$.

Auch in diesem Fall kann der Leitfähigkeitsanstieg durch Protonenabgabe und Bildung einer Ferriapfelsäure erklärt werden, gemäß den Schemas 11 und 12.



(11)



(12)

Das Leitfähigkeitsminimum kann durch Bildung von Apfelsäure und saurem Natriummalat erklärt werden.

$$3\ C_4O_5H_4^{2-} + 2Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons 2C_4O_5H_4\ FeOH + C_4O_5H_6 \quad (13)$$

$$2\ C_4O_5H_4^{2-} + Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons C_4O_5H_4FeOH + C_4O_5H_5^{-} \quad (14)$$

Auf Grund der gleichen Befunde für die Systeme 2 und 4 kann die Bildung einer Eisen-Weinsäureverbindung im Verhältnis $2Fe^{3+} : 1C_4O_6H_4^{2-}$ verneint werden, da eine solche Verbindung für das System Eisen-Apfelsäure ausgeschlossen ist.

Im Falle des Systems 5, zeigt die Leitfähigkeitskurve, wie aus Abbildung 5 zu ersehen nur noch ein Minimum, dem Verhältnis $2Fe^{3+} : 3C_4O_4H_4^{2-}$ entsprechend.

Das Leitfähigkeitsminimum kann durch die Bildung des normalen schwerlöslichen Eisensuccinats gemäß Schema 15 erklärt werden

$$3\ C_4O_4H_4^{2-} + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons (C_4O_4H_4)_3Fe_2 \quad (15)$$

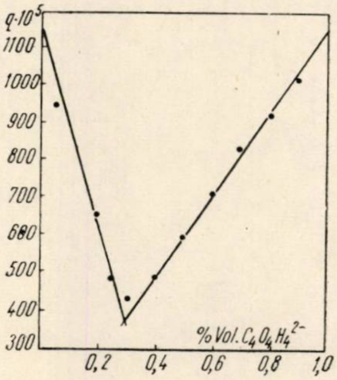


Abb. 5. — Die Leitfähigkeitskurve des nichtäquimolaren Systems: $Fe^{3+} : C_4O_4H_4^{2-}$ mit gleicher Anfangsleitfähigkeit.

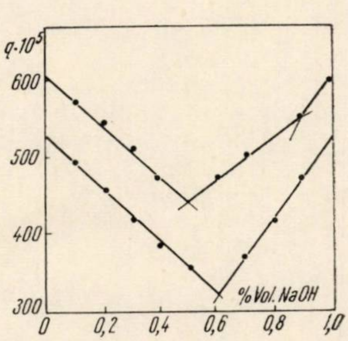


Abb. 6. — Die Leitfähigkeitskurven des nichtäquimolaren Systems: $(Fe^{3+} : nC_4O_6H_4^{2-}) - OH^-$ mit gleicher Anfangsleitfähigkeit.
a) $(Fe^{3+} : 3C_4O_6H_4^{2-}) - OH^-$;
b) $(Fe^{3+} : 6C_4O_6H_4^{2-}) - OH^-$.

Im Falle des Systems 6 wurde versucht das System 2 mit Natriumhydroxid zu neutralisieren. Wie aus Abbildung 6 zu ersehen, zeigt die Leitfähigkeitskurve ein ausgeprägtes Minimum entsprechend dem Verhältnis 3 OH^- : 1 Fe^{3+}, unabhängig von dem in der Mischung vorhandenen Überschuß an weinsaurem Natrium.

Auf Grund dieses Befundes scheint die Bildung der Tritartratferrisäure auf Grund ihres Natriumsalzes, gemäß Gleichung 16 sichergestellt zu sein

$$3\,C_4O_6H_4^{2-} + Fe^{3+} + 3\,OH^- \rightleftharpoons (C_4O_6H_3)_3Fe^{6-} + 3H_2O \qquad (16)$$

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Es konnte gezeigt werden, daß die Wechselwirkung zwischen der Weinsäure und dem dreiwertigen Eisen unter einer durch die Leitfähigkeitszunahme bewiesenen Protonenabgabe stattfindet.

Die Apfelsäure zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Weinsäure, nur sind die Abweichungen von der Additivität weniger ausgeprägt.

Die Bernsteinsäure weicht in ihrem Verhalten vollkommen von den Hydroxysäuren ab und die Wechselwirkung mit dem dreiwertigen Eisen führt zum normalen Salz.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1389 - 1396 (1966)

L'INFLUENCE DE LA NON-SATURATION DE LA CHAÎNE HYDROCARBONÉE SUR LES PROPRIÉTÉS DE QUELQUES COLLOÏDES ÉLECTROLYTIQUES D'ASSOCIATION

E. ANGELESCU et GEORGETA POPESCU

Institut de Chimie Organique de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Secteur des colloïdes organiques, Spl. Independenţei, nº 89, Bucarest

Reçu le 30 juillet 1966

Afin de compléter nos connaissances relatives à l'influence qu'exerce la présence des doubles liaisons dans la chaîne hydrocarbonée sur les propriétés de quelques colloïdes électrolytiques d'association, les auteurs ont étudié la variation de la viscosité et de la conductibilité électrique des solutions de linoléate de sodium, en présence des composés polaires (*o*-crésol, cyclohexanol, α-naphtol) et non polaires (cyclohexane, benzène, toluène). Ils ont déterminé la concentration critique micellaire et ont discuté les résultats obtenus, ayant en vue les modifications qui peuvent se produire dans la structure des micelles.

Les études de la variation des propriétés physico-chimiques des colloïdes électrolytiques d'association, de type savons, sous l'influence de différents facteurs, ont conduit aux conclusions intéressantes concernant la structure, la forme et les dimensions des particules de la solution. Au-dessus d'un certain domaine de concentration les molécules forment, par association, des particules colloïdales lyophiles, dont la stabilité dépend de la charge électrique et du degré de solvatation. Leurs propriétés dépendent du rapport de lyophilie des deux groupements antagonistes de la molécule, ainsi que l'introduction d'une double liaison dans la chaîne hydrocarbonée du savon détermine une augmentation de l'énergie libre du système, ayant comme conséquence une augmentation de son caractère lyophile.

Ayant en vue cette hypothèse, nous avons étudié dans des recherches antérieures [1-3] les deux isomères géométriques : l'oléate et l'élaïdate de sodium, en comparaison avec le savon saturé correspondant. On a constaté quelques divergences quantitatives entre les propriétés des deux

---

[1] E. Angelescu et G. Popescu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad.*, **7**, 187 (1959).

[2] G. Popescu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad.*, **6**, 465 (1958).

[3] E. Angelescu et G. Popescu, « IVe Congrès International de la Détergence », Bruxelles, septembre, 1964.

isomères géométriques, ce qui indique une différence entre leurs caractères lyophiles.

Dans ce travail nous avons étudié le savon avec la même longueur de la chaîne hydrocarbonée (C_{18}), mais avec deux doubles liaisons : le linoléate de sodium, sur lequel il n'y a jusqu'à présent qu'un très petit nombre de travaux concernant les propriétés colloïdales [4,5].

Nous avons déterminé la viscosité et la conductibilité électrique des solutions de linoléate de sodium de différentes concentrations, en absence et en présence des substances propres à modifier le caractère lyophile du système.

Le linoléate de sodium a été préparé à partir de l'acide linoléïque pur « Fluka » et du NaOH *p.a.* « Merck ». Comme produits ajoutés, on a utilisé des substances à polarités différentes : cyclohexanol, *o*-crésol, α-naphtol et les hydrocarbures : cyclohexane, benzène, toluène. Les substances ont été purifiées par la distillation et caractérisées par l'indice de réfraction. On a utilisé *o*-crésol *p.a.* « Fluka », α-naphtol *p.a.* « Heidelberg », cyclohexanol $n_D^{20°} = 1{,}4670$, cyclohexane $n_D^{20°} = 1{,}4262 - 1{,}4265$, benzène $n_D^{20°} = 1{,}5002 - 1{,}5007$, toluène $n_D^{20°} = 1{,}4953$. La concentration du savon a été exprimée en moles par 1 kg de solution et la concentration des substances ajoutées en grammes par 100 gr de solution.

La viscosité des solutions a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre Ostwald avec une précision de $\pm 1\%$ et la conductibilité électrique par la méthode Kohlrausch [6] avec une précision de $\pm 0{,}4\%$.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSIONS.
COMPORTEMENT VISCOSIMÉTRIQUE

La variation de la viscosité des systèmes savon-crésol-eau est bien connue, la courbe présentant au commencement un maximum de viscosité et ensuite une variation linéaire[7].

Dans la figure 1 sont représentés les résultats concernant la variation de la viscosité relative des solutions de linoléate de sodium, de différentes concentrations, en fonctions de la concentration de l'*o*-crésol, à 50°. On constate une variation linéaire de la viscosité pour la solution de concentration 0,2 M, l'apparition d'une tendance de maximum pour la solution 0,3 M et un maximum bien accusé pour la solution 0,4 M.

L'augmentation prononcée de la viscosité, produite par l'adjonction de crésol à la solution de linoléate, de concentration 0,4 M, nous a déterminé à effectuer les mesures à des températures plus élevées (50° et 60°).

Pour la solution de concentration 0,3 M, on voit que le maximum de viscosité est bien précisé mais aux basses températures (fig. 2). Le maximum est d'autant moins accusé que la temperature augmente.

Dans des recherches antérieures [7-9] nous avons montré que les solutions diluées de savon présentent une variation linéaire de la viscosité,

---

[4] A. Cushman, A. P. Brady et J. W. Mc Bain, *J. Colloid Sci.*, **3**, 425 (1948); *Chem. Abstr.*, **43**, 20 (1949).

[5] H. Ezaki, K. Ohwada et S. Nogucih, *Kogyo Kogaku Zasshi*, **62**, 534 (1959); *Chem. Abstr.*, **58**, 1645 (1963).

[6] E. Angelescu et M. Radu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 131 (1966).

[7] E. Angelescu et D. M. Popescu, *Kolloid-Z.*, **51**, 247, 336 (1930).

[8] E. Angelescu et G. Popescu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad.*, **9**, 447 (1961).

[9] E. Angelescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **7**, 21 (1962).

en fonction de la quantité de crésol ajoutée, ce qui indique que dans la solution il n'y a pas des micelles assez grandes qui, par la solvatation, puissent influencer la viscosité.

Les solutions plus concentrées de savon présentent un maximum de viscosité, phénomène typique pour les solutions qui contiennent des dispersions micellaires. À ces concentrations ont lieu de puissants changements dans la structure de la solution. Les facteurs qui modifient le caractère lyophile du savon, modifient aussi ce maximum. Il est d'autant plus accusé que le nombre des particules colloïdales dans la solution est plus grand et que les conditions expérimentales sont plus favorables à une forte lyosorption.[7,10]

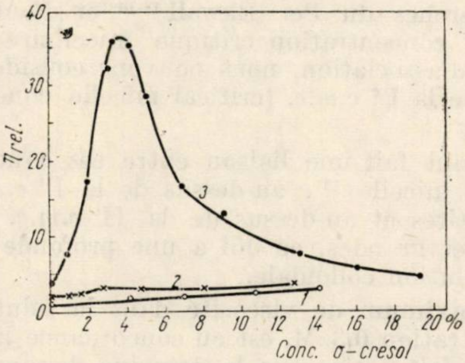


Fig. 1. — La variation de la viscosité relative des solutions de linoléate de sodium 0,2 M (courbe 1), 0,3 M (courbe 2) et 0,4 M (courbe 3), en fonction de la concentration de l'*o*-crésol ; la température = 50°.

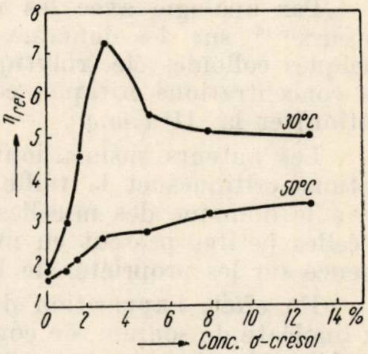


Fig. 2. — La variation de la viscosité relative de la solution de linoléate de sodium, 0,3 M, à 30° et 50°, en fonction de la concentration de l'*o*-crésol.

En tenant compte de ces considérations générales, le domaine de concentration 0,2 à 0,3 M apparaît pour le linoléate de sodium comme un domaine de concentration critique. Cette conclusion nous a déterminé à mesurer la concentration critique micellaire. En ce but nous avons utilisé deux méthodes :

1. la méthode de la variation du spectre d'absorption du chlorure de pinacyanol,[11,12] qui change le spectre du rouge en bleu à la concentration critique micellaire ;

2. la méthode conductométrique, en déterminant la variation de la conductibilité électrique en fonction de la racine carrée de la concentration (fig. 3).

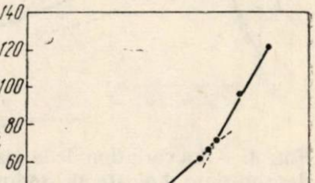


Fig. 3. — La variation de la conductibilité électrique des solutions de linoléate de sodium, en fonction de la racine carrée de la concentration ; la température = 30°.

---

[10] W. Philippoff, *Kolloid-Z.*, **96**, 255 (1941).

[11] H. B. Klevens, *J. Chem. Phys.*, **14**, 742 (1946).

[12] M. L. Corrin et W. D. Harkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 679 (1947).

À cause de l'ydrolyse nous n'avons pas réussi à mesurer la conductibilité électrique des solutions très diluées (concentration 10^{-3} M). C'est pour cela que la méthode est indiquée seulement pour les solutions plus concentrées (concentration $> 10^{-2}$ M).

À l'aide de la première méthode nous avons trouvé une première concentration critique, entre 0,020 et 0,025 moles/kg et à l'aide de la deuxième méthode une autre concentration critique à 0,24—0,25 moles/kg.

Par analogie avec les recherches du Per Ekwall [13,14] et d'autres auteurs[15,16] sur les domaines de concentration critique micellaire de quelques colloïdes électrolytiques d'association, nous pouvons considérer ces concentrations critiques comme la Ire *c.m.c.* (critical micelle concentration) et la IIe *c.m.c.*

Les auteurs susmentionnés ont fait une liaison entre ces concentrations critiques et la taille des micelles [13] : au-dessus de la Ire *c.m.c.* il y a le domaine des micelles petites et au-dessus de la IIe *c.m.c.* les micelles petites passent en micelles grandes, ce qui a une profonde influence sur les propriétés de la solution colloïdale.

En effet, l'apparition du maximum de viscosité dans la solution du linoléate de sodium, de concentration 0,3 M, est en concordance avec les déterminations de *c.m.c.* et nous fait croire que le domaine de concentration du 0,24 à 0,3 M est le domaine de la IIe *c.m.c.*

Dans la figure 4 est représentée, pour comparaison, la variation de la viscosité des solutions du savon à une seule double liaison (l'oléate de sodium) et du savon à deux doubles liaisons (le linoléate de sodium), en fonction de la quantité de crésol ajoutée.

On constate que le maximum de viscosité est plus accusé pour le linoléate que pour l'oléate.

Ce fait peut être expliqué en tenant compte de la différence qui existe entre la structure des molécules des deux savons : la non-saturation de la chaîne du linoléate est plus grande que celle de l'oléate. La présence de la deuxième double liaison constitue un autre centre d'hydrophilie autour duquel les molécules de crésol peuvent s'orienter et par conséquent, la solvatation de la micelle augmente, le volume micellaire augmente aussi,[17] la viscosité augmente.

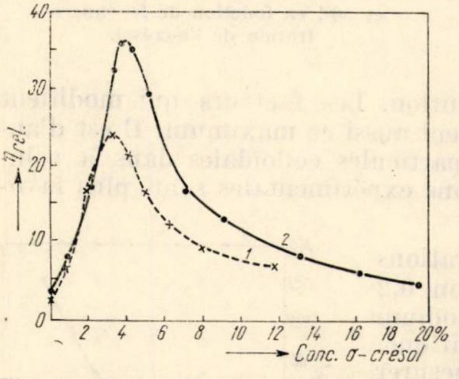


Fig. 4. — La variation de la viscosité relative des solutions d'oléate de sodium (courbe 1) et de linoléate de sodium (courbe 2), 0,4M, en fonction de la concentration de l'*o*-crésol ; la température = 50°.

---

[13] P. Ekwall, *J. Colloid Sci.*, 1954, suppl. 1, 66 ; *Kolloid-Z.*, **136**, 37 (1954).

[14] P. Ekwall, H. Eikren et L. Mandell, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 111 (1963).

[15] Z. N. Markina, K. A. Pospelova et P. A. Rebinder, *Kolloid. Zhur.*, **16**, 366 (1954).

[16] A. V. Dumanski, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **131**, 120 (1960).

[17] K. Passinen et P. Ekwall, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1450 (1955) ; **10**, 215 (1956).

En même temps il faut tenir compte de la possibilité de déformation des particules, de la formation des micelles allongées.[3, 10, 17–22] L'asymétrie des micelles est probablement plus grande pour le linoléate que pour l'oléate.

Lorsqu'on dépasse une certaine quantité de crésol (3% et respectivement 4%), se produit la désagrégation des particules, en se formant des micelles plus petites et moins asymétriques et, par conséquent, la viscosité baisse.

Nous avons étudié aussi l'influence des autres composés polaires (α-naphtol, cyclohexanol) et non polaires (toluène, benzène) sur la viscosité de la solution de linoléate de sodium de concentration 0,4 M. Dans tous les cas la viscosité augmente avec l'accroissement de la concentration de la substance ajoutée, en passant par un maximum (fig. 5). Les maximums augmentent en ordre :

toluène < α-naphtol <

< cyclohexanol < *o*-crésol.

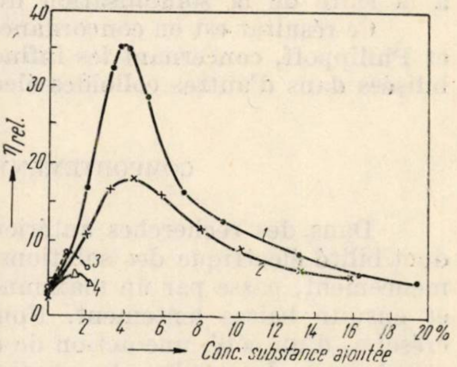


Fig. 5. — La variation de la viscosité relative de la solution de linoléate de sodium 0,4 M, en fonction de la concentration de la substance ajoutée : *o*-crésol (courbe 1), cyclohexanol (courbe 2), α-naphtol (courbe 3), toluène (courbe 4) ; la température = 50°.

Pour l'α-naphtol et le toluène on obtient rapidement des systèmes hétérogènes, car ils se solubilisent dans de petites quantités.

Le fait que les courbes 1 et 2 ont la même allure indique que l'addition du crésol et du cyclohexanol détermine des influences semblables sur la solution micellaire de linoléate.

La différence entre les valeurs des maximums de viscosité déterminés, par ces composés, peut être interprétée en tenant compte de la différence entre leurs volumes moléculaires : le volume moléculaire du crésol est moindre que celui du cyclohexanol (la molécule est plane), ainsi que les molécules du crésol peuvent s'incorporer plus facilement entre les chaînes hydrocarbonées du savon, en comparaison avec celles du cyclohexanol. La quantité solubilisée du crésol est plus grande, le volume micellaire aussi, ce qui détermine une puissante augmentation de la viscosité.

Dans le cas du naphtol il faut tenir compte de la taille de la molécule et dans le cas du toluène du mécanisme différent de la solubilisation : les molécules non polaires pénètrent dans la partie hydrophobe de la micelle, entre les extrémités des chaînes hydrocarbonées du savon, tandis que les molécules polaires s'introduisent dans la micelle en s'orientant

---

[18] S. Spring et E. Howard, *J. Colloid Sci.*, **9**, 371 (1954).

[19] E. P. Stchipanova, G. Popescu et A. A. Trapeznicov, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 465 (1964).

[20] E. Angelescu et G. Popescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 503 (1966).

[21] H. B. Klevens, *Chem. Rev.*, **47**, 1 (1950).

[22] H. Kiessig et W. Philippoff, *Naturwiss.*, **27**, 593 (1939).

entre les molécules du savon, en palissade et en donnant des micelles mixtes.[21]

Nous avons étudié aussi le comportement viscosimétrique du système en présence du benzène, mais nous n'avons pas obtenu des résultats reproductibles, à cause de la vaporisation rapide du benzène. On observe que la viscosité de la solution augmente jusqu'à un maximum bien accusé, à la suite de la solubilisation du benzène.

Ce résultat est en concordance avec les données obtenues par Kiessig et Philippoff, concernant les influences des substances non polaires solubilisées dans d'autres colloïdes électrolytiques d'association.[22]

COMPORTEMENT CONDUCTOMÉTRIQUE

Dans des recherches antérieures [23] nous avons montré que la conductibilité électrique des solutions crésolées de savon augmente au commencement, passe par un maximum pour une certaine quantité de crésol et ensuite baisse lentement. Nous avons supposé que l'adjonction du crésol a, d'un côté, une action de disperser les particules colloïdales et en conséquence le nombre des particules chargées, capables de conduire le courant électrique augmente et, d'autre côté, détermine un abaissement des mobilités des ions, à cause de la solvatation. La concurrence entre ces deux actions conduit à un maximum de conductibilité.

Dans le cas des savons non saturés à une double liaison, l'allure de la courbe de conductibilité change. Ainsi, pour les solutions diluées d'oléate de sodium (isomère cis) et même pour celles concentrées — mais étudiées à haute température — la conductibilité électrique augmente en passant par un maximum, comportement observé aussi dans le cas des savons saturés (stéarate). Pour les solutions concentrées et à basses températures, la conductibilité électrique diminue faiblement dès le commencement, en passant par un minimum et ensuite augmente, présentant un maximum. Dans le cas de l'élaïdate de sodium (isomère trans) le minimum est plus accusé.[3]

La diminution de la conductibilité, qui s'observe dès les premières additions de crésol, a été attribuée à la formation des micelles mixtes de savon-crésol, moins mobiles.

Dans le cas du linoléate de sodium — savon à deux doubles liaisons — la conductibilité électrique augmente légèrement dès les premières adjonctions de crésol, passe par un maximum et ensuite diminue, au fur et à mesure que la concentration du crésol augmente (fig. 6).

Pour expliquer cette variation de la conductibilité électrique, il faut avoir en vue le fait que la non-saturation prononcée de la chaîne hydrocarbonée du linoléate détermine une augmentation de son caractère lyophile. L'adjonction du crésol augmente le degré de dispersion et de dissociation des micelles et par conséquent la conductibilité électrique augmente. Lorsque la dispersion devient maximum, la conductibilité devient aussi maximum et ensuite diminue, à cause de l'effet de diminution de la mobilité des ions qui commence à prédominer.

---

[23] E. Angelescu et A. Woinarosky, *Kolloid Z.*, **92,** 99, 355 (1940) ; **93,** 199 (1940).

Pour mettre en évidence la différence de comportement conductométrique des savons non saturés, nous avons représenté dans la figure 7, les courbes de la variation de la conductibilité électrique, en fonction de la concentration de l'*o*-crésol, pour les solutions 0,4 M d'oléate de sodium (courbe 1) et de linoléate de sodium (courbe 2).

Les autres courbes représentent la variation de la conductibilité de la solution de linoléate 0,4 M, en présence de quelques substances polaires : cyclohexanol (courbe 3), α-naphtol (courbe 4) et non polaires : benzène (courbe 5) et cyclohexane (courbe 6).

On remarque que les courbes 1 et 2 ont presque la même allure, sauf la première partie de la courbe d'oléate (courbe 1), les solutions de linoléate présentant une moindre conductibilité.

Ce résultat est en concordance avec le comportement viscosimétrique, en corroborant la supposition que la non-saturation accentuée de la chaîne hydrocarbonée modifie plus encore le rapport de lyophilie des deux groupements amphipatiques de la molécule, ce qui donne la possibilité d'une plus puissante solvatation avec le crésol ; en conséquence la mobilité des ions micellaires diminue.

Donc, il n'y a pas des différences qualitatives entre le comportement de ces deux savons non saturés ; cette constatation concorde avec les données de la littérature. On a trouvé par exemple, des valeurs approximatives égales entre les coefficients osmotiques du linoléate et de l'oléate.[4]

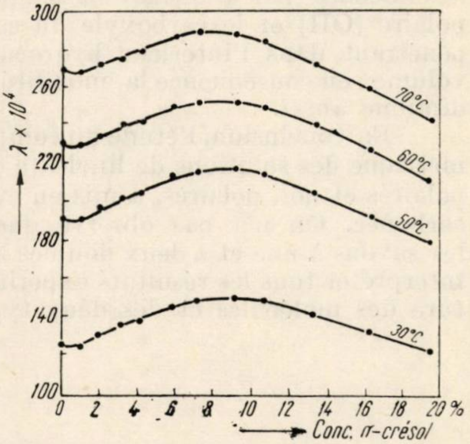


Fig. 6. — La variation de la conductibilité électrique de la solution de linoléate de sodium, 0,4 M, à diverses températures, en fonction de la concentration de l'*o*-crésol.

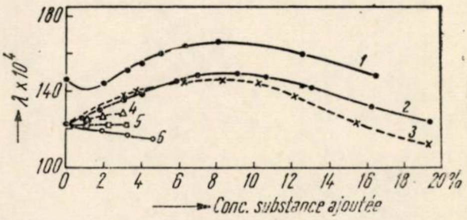


Fig. 7. — La variation de la conductibilité électrique de la solution d'oléate de sodium (courbe1) et de linoléate de sodium (courbes 2 à 6), 0,4 M, en fonction de la concentration de la substance ajoutée : *o*-crésol (les courbes 1 et 2), cyclohexanol (courbe 3), α-naphtol (courbe 4), benzène (courbe 5), cyclohexane (courbe 6) ; la température = 30°.

En ce qui concerne l'influence des autres composés étudiés, on remarque une nette différence entre le comportement des composés polaires et non polaires : les composés polaires (*o*-crésol, cyclohexanol) augmentent la conductibilité électrique en passant par un maximum (courbes 2 et 3). Dans le cas du naphtol, la conductibilité augmente légèrement (courbe 4), mais on atteint rapidement la limite de la solubilité. Les composés non polaires : benzène (courbe 5) et cyclohexanol (courbe 6), déterminent une faible diminution de la conductibilité électrique de la solution.

La différence de comportement conductométrique des composés polaires et non polaires correspondants, par exemple : cyclohexane et cyclohexanol (courbes 3 et 6), peut être expliquée en tenant compte du mécanisme différent de la solubilisation : les composés polaires augmentent la conductibilité électrique à cause de l'augmentation du degré de dispersion et de la diminution du nombre des contreions liés à la surface des micelles (par la formation des ponts d'hydrogène entre le groupement polaire (OH) et le carboxyle du savon). Les composés non polaires, en pénétrant dans l'intérieur hydrocarboné des micelles, augmentent leur volume ; en conséquence la mobilité diminue et la conductibilité électrique diminue aussi.

En conclusion, l'étude du comportement viscosimétrique et conductométrique des solutions de linoléate de sodium, en présence des composés polaires et non polaires, a mis en évidence l'influence de la chaîne hydrocarbonée. On n'a pas observé que des différences quantitatives entre les savons à une et à deux doubles liaisons dans la molécule. On a réussi à interpréter tous les résultats expérimentaux en tenant compte de la structure des molécules et des deux types de solubilisation.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1397–1401 (1966)

L'INFLUENCE RÉCIPROQUE DE LA SOLUBILITÉ DANS L'EAU DES SELS DE N-CÉTYLE α, β, γ-PICOLINIUM

E. ANGELESCU et EM. BĂRBULESCU

Institut de Chimie Organique de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie,
Secteur des colloïdes organiques, Spl. Independenţei, nº 89, Bucarest

Reçu le 20 juin 1966

On a étudié la solubilisation du chlorure de N-cétyle-γ-picolinium et des iodures de N-cétyle α, β, γ-picolinium, substances pratiquement insolubles dans l'eau, dans les solutions de chlorure de N-cétyle α et β-picolinium. On a interprété le phénomène par la formation de micelles mixtes. Ce processus a été influencé, d'un côté, par la structure moléculaire des isomères, favorisant la solubilisation et leur concentration, et d'autre côté, par la structure moléculaire des isomères qui se solubilisent.

Dans un travail antérieur,[1] on a étudié la réaction de quaternisation des α, β, γ-picolines avec l'iodure de cétyle, ainsi que l'obtention des chlorures d'ammonium quaternaire respectifs.

En étudiant les solubilités dans l'eau des sels d'ammonium quaternaire obtenus, on a constaté de grandes différences entre celles-ci.

Les iodures de N-cétyle α, β, γ-picolinium présentent des solubilités dans l'eau du même ordre de grandeur, à savoir des solubilités très petites (10^{-2}–10^{-3} g%). On a constaté, en échange, que les trois chlorures d'ammonium quaternaire isomères diffèrent considérablement au point de vue de la solubilité dans l'eau. Ainsi, le chlorure de N-cétyle-γ-picolinium présente, à 20°, une solubilité dans l'eau de 0,007 g% seulement, tandis que les chlorures de N-cétyle α et β-picolinium ont une solubilité supérieure à 40 g%.

En connaissant les propriétés solubilisantes des solutions des électrolytes colloïdaux et compte tenu du fait que certains sels de N-cétyle-picolinium présentent dans l'eau des courbes de solubilité caractéristiques pour ces derniers, on a étudié l'influence de la présence des isomères facilement solubles dans l'eau sur la solubilité des isomères difficilement solubles. Dans ce but, on a étudié la solubilité dans l'eau du chlorure de N-cétyle-γ-picolinium et des iodures de N-cétyle-picolinium isomères, substances pratiquement insolubles dans l'eau, en présence du chlorure de N-cétyle α et β-picolinium.

---

[1] E. Angelescu, A. Nicolescu et Em. Bărbulescu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad.*, **6**, 357 (1961).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Pour déterminer la solubilisation des substances mentionnées, on a utilisé des fioles en verre à bouchon à l'émeri, où l'on a introduit 10 ml de solution d'électrolyte colloïdal, d'une concentration connue, et un excès de la substance solide étudiée. Les fioles ont été maintenues à la température constante de 20° et agitées, pendant 10 heures. Le contenu de la fiole a été puis centrifugé et ensuite laissé en repos durant deux heures.

La quantité de substance solubilisée a été déterminée de la solution claire, obtenue par le dosage de l'halogène contenu, en utilisant une méthode volumétrique indiquée par Babcock [2]. A cette fin on ajoute, dans 5 cm^3 de solution claire, 20—30 cm^3 d'alcool isopropylique aqueux 50% et 0,5 cm^3 d'acide acétique. On titre avec une solution d'azotate d'argent d'une concentration connue, en présence de l'éosine et de la fluorescéine, jusqu'à l'apparition de la coloration rouge. On a effectué, au préalable, un dosage de l'halogène de la solution initiale, avant d'adjoindre la substance solide étudiée.

La solubilisation du chlorure de N-cétyle- γ-picolinium a été également étudiée par la détermination des indices de réfraction des solutions de N-cétyle α et β-picolinium, avant et après l'adjonction de l'isomère γ.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

On a constaté que la présence des chlorures de N-cétyle α et β-picolinium, substances très solubles dans l'eau, détermine l'accroissement de la solubilité dans l'eau, aussi bien de l'somère γ, que des trois iodures d'ammonium quaternaire isomères.

Cette augmentation peut être due à la solubilisation des substances respectives dans les solutions colloïdales des deux autres isomères.

La solubilisation, dans ce cas, peut être expliquée par le mécanisme général de la solubilisation des substances polaires,[3] à savoir, l'intercalation des molécules des isomères insolubles dans l'eau entre les molécules des chlorures de N-cétyle α et β-picolinium et la formation des micelles mixtes. Les résultats expérimentaux ont montré que ce phénomène subit l'influence de plusieurs facteurs.

On a constaté, généralement, une augmentation de la solubilisation, en fonction de la concentration des solutions de N-cétyle α et β-picolinium. L'apparition du phénomène même dépend, non seulement de la concentration des solutions mentionnées, mais aussi de la nature de la substance qui se solubilise.

La solubilisation du chlorure de N-cétyle-γ-picolinium commence lors des concentrations plus petites des solutions des isomères α et β (environ 0,1 g%), tandis que la solubilisation des iodures de N-cétyle α, β, γ-picolinium peut être constatée, en général, au cas des concentrations plus grandes de ces solutions (environ 1g %).

En examinant les courbes de la figure 1, on observe que la solubilisation du chlorure de N-cétyle-γ-picolinium, en fonction de la concentration du chlorure de N-cétyle-α-picolinium se divise en trois domaines.

Dans des solutions diluées de chlorure de N-cétyle-α-picolinium (concentrations du domaine A), la solubilité du chlorure de N-cétyle-γ-

---

[2] M. Babcock, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **36**, 93 (1959).

[3] H. B. Klevens, *Chem. Rev.*, **47**, 1 (1950).

-picolinium n'est pas en fonction de la concentration et s'approche de la valeur de la solubilité dans l'eau de celui-là.

Ensuite, dans un petit intervalle de concentrations (domaine B), la solubilité augmente beaucoup, simultanément avec l'accroissement de la concentration des solutions. Pour des concentrations plus grandes des solutions (courbe C), la quantité de substance solubilisée croît presque de façon linéaire avec l'augmentation de la concentration de la substance favorisant la dissolution.

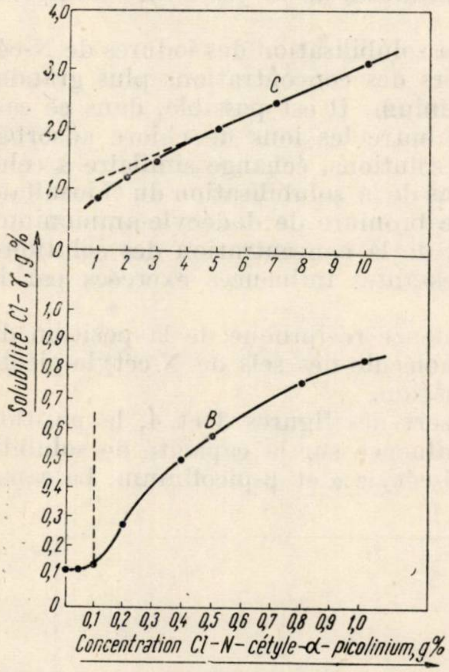


Fig. 1 — Solubilité du chlorure de N-cétyle-γ-picolinium en solutions de chlorure de N-cétyle-α-picolinium.

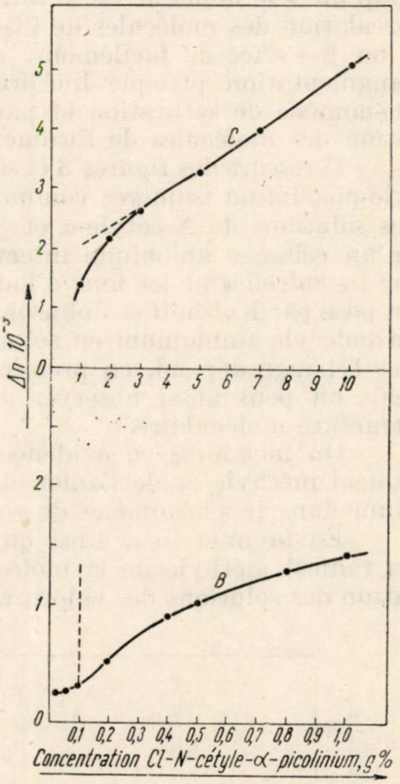


Fig. 2 — Variation des indices de réfraction de la solution de chlorure de N-cétyle-α-picolinium après l'adjonction de l'isomère γ.

Au cas de la solubilisation du chlorure de N-cétyle-γ-picolinium, on a pu observer cet effet en étudiant également la différence Δn entre les indices de réfraction des solutions de N-cétyle-α-picolinium avant et après l'addition de l'isomère γ (fig. 2).

Dans ce cas également on constate trois domaines distincts, tout comme dans la figure 1.

L'existence de ces domaines de concentration reflète la structure des solutions de N-cétyle-α et β-picolinium et explique le mécanisme de la solubilisation de l'isomère γ.

Au cas de faibles concentrations, l'existence des micelles dans la solution est peu probable et, par conséquent, la solubilité de l'isomère γ n'est pas constatée. La solubilisation de ce dernier peut être observée à partir de l'apparition des micelles dans la solution et augmente beaucoup dans le domaine de la formation de ces dernières. Dans ce cas l'intercalation des molécules de l'isomère γ parmi les molécules des isomères α ou β s'effectue facilement. Au cas des concentrations plus grandes, l'augmentation presque linéaire de la solubilisation s'explique par un phénomène de saturation et par la limitation de la possibilité d'intercalation des molécules de l'isomère γ.

Il ressort des figures 3 et 4 que la solubilisation des iodures de N-cétyle-picolinium isomères commence lors des concentrations plus grandes des solutions de N-cétyle-α et β-picolinium. Il est possible, dans ce cas, qu'un échange anionique intervienne entre les ions de chlore adsorbés sur les micelles et les ions d'iode des solutions, échange similaire à celui proposé par Kolthoff et Johnson[4] au cas de la solubilisation du thiosulfate de dodécyle-ammonium en solution de bromure de dodécyle-ammonium. Cet échange dépend, en premier lieu, de la concentration des solutions, mais on peut aussi observer d'intéressantes influences exercées par la structure moléculaire.

On met ainsi en évidence l'influence réciproque de la position du radical méthyle et de l'anion de la molécule des sels de N-cétyle-picolinium dans le phénomène de solubilisation.

En premier lieu, ainsi qu'il ressort des figures 3 et 4, la position du radical méthyle de la molécule influence sur la capacité de solubilisation des solutions des chlorures de N-cétyle α et β-picolinium. La capacité de solubilisation de ces solutions pour des iodures est plus grande au cas où le radical méthyle se trouve dans la position β (fig. 4), que dans le cas où il se trouve dans la position α (fig. 3).

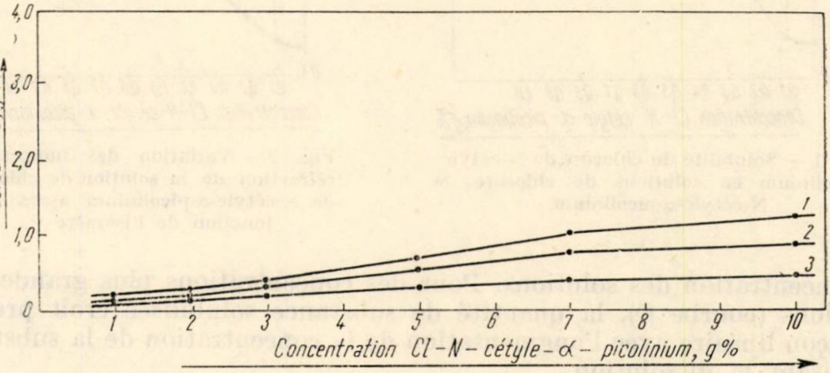


Fig. 3 — Solubilité des iodures de N-cétyle α, β, γ-picolinium en solutions de chlorure de N-cétyle-α-picolinium :
courbe *1.* I-N-cétyle-γ-picolinium ; courbe *2.* I-N-cétyle-β-picolinium ; courbe *3.* I-N-cétyle-α-picolinium.

---

[4] I. M. Kolthoff et W. F. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 20 (1952).

En second lieu, la position du radical méthyle du noyau pyridinique, au cas des iodures de N-cétyle-picolinium isomères, influe sur la solubilité de ces derniers. L'iodure de N-cétyle-γ-picolinium dans les deux solutions est plus soluble que l'isomère α ou β.

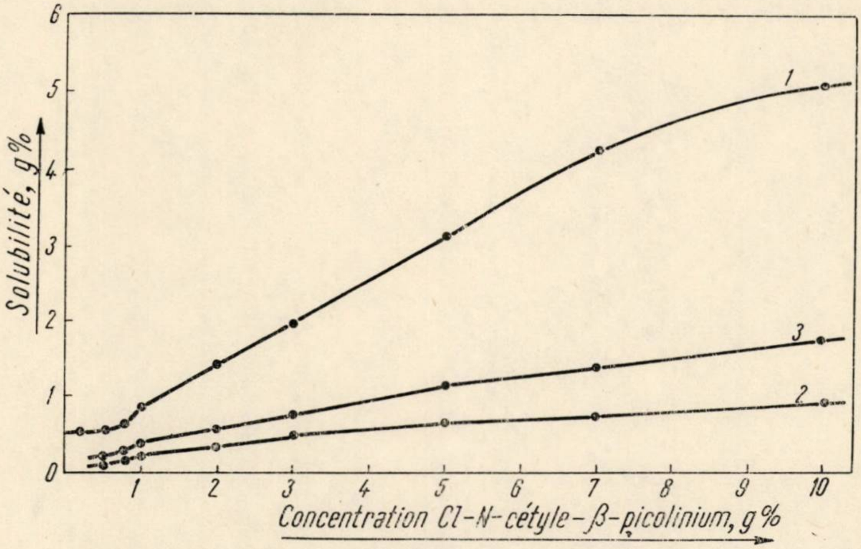


Fig. 4 — Solubilité des iodures de N-cétyle-α, β, γ-picolinium en solutions de chlorure de N-cétyle-β-picolinium :

courbe *1*. I-N-cétyle-γ-picolinium ; courbe *2*. I-N-cétyle-β-picolinium ; courbe *3*. I-N-cétyle-α-picolinium.

En tenant compte du mécanisme proposé pour ce type de solubilisation, à savoir, l'intercalation des molécules des isomères insolubles dans l'eau parmi les molécules des isomères solubles dans l'eau, dans ce cas peuvent intervenir des empêchements stériques et des influences inductives qui conditionnent la formation des micelles mixtes.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1403–1407 (1966)

CINÉTIQUE DE LA GÉLIFICATION DU STÉARATE DE SODIUM EN PRÉSENCE D'AGENTS LYOPHILISANTS OU LYOPHOBISANTS

E. ANGELESCU et MINODORA RADU

Institut de Chimie Organique de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie,
Secteur des colloïdes organiques, Spl. Independenţei nº 89, Bucarest

Reçu le 30 juin 1966

En connaissant l'influence exercée par le NaCl et le crésol sur le degré de dispersion et sur la lyophilie de quelques colloïdes électrolytiques d'association, on a étudié ces influences dans la cinétique de la gélification du stéarate de sodium, 0,1 M avec l'addition de NaCl 0,02–0,1 M ou 0,96 % et 1,16 % *o*-crésol. On a mesuré la conductibilité électrique des solutions respectives, à une température constante, en fonction du temps de gélification. L'évaluation des énergies d'activation permet de conclure que le mécanisme de la gélification dépend, autant du degré de dispersion, que de l'énergie superficielle des micelles et du caractère lyophile du système.

Dans des travaux antérieurs [1, 2] on a poursuivi la cinétique de la gélification de quelques sels de sodium des acides gras à différentes longueurs de chaîne, à l'état pur ou bien en mélange. Le but de ces recherches était de mettre en évidence les modifications qui apparaissent au cours du processus de gélification dues à la diminution de la longueur de la chaîne hydrocarbonée et à la formation de micelles mixtes, à l'accentuation du caractère lyophile du système, ou déterminées par d' autres influences.

L'influence du NaCl et du crésol sur le degré de dispersion et sur la lyophilie de quelques colloïdes électrolytiques d'association [3] étant déjà connue, on a étudié les modifications qui apparaissent dans le processus de gélification.

En mesurant la conductibilité électrique par la méthode indiquée [1], on a étudié la cinétique de la gélification du stéarate de Na 0,1 M avec du NaCl, à différentes concentrations, comprises entre 0,02 et 0,1 M, ou en présence de 0,96 % et 1,16 % *o*-crésol.

[1] E. Angelescu et M. Radu, *Revue Roumaine Chim.*, **11**, 131 (1966).
[2] E. Angelescu et M. Radu, *Revue Roumaine Chim.*, **11**, 509 (1966).
[3] E. Angelescu et M. Radu, *Revue Roumaine Chim.*, **11**, 113 (1966).

La température initiale (T_i), à partir de laquelle on a commencé le refroidissement du système, a été de 70° et les températures de refroidissement (T_g) auxquelles on a poursuivi la gélification ont été établies en fonction de la température de gélification de la solution respective.

Les intervalles de température dans lesquels on a mesuré la variation de la conductibilité électrique, pendant la gélification, sont les suivants :

— stéarate de Na 0,1 M + 0,02 — 0,1 M NaCl ; $T_g = 60-50°$;

— stéarate de Na 0,1 M + *o*-crésol ; $T_g = 36-30°$.

La concentration des savons a été exprimée en moles pour 1 kg solution.

On a utilisé du stéarate de Na *p.a.*-« Riedel-de Haën », du NaCl *p.a.*- «Merk » et de l'*ortho*-crésol *purum* « Spoleck » purifié par distillation.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les courbes représentant la variation de la conductibilité électrique, en fonction du temps de la gélification des solutions, mettent en évidence l'existence des trois étapes de gélification.[1, 2] On remarque des différences nettes entre l'aspect des courbes des solutions de stéarate avec l'addition de NaCl et celui des courbes des solutions avec l'addition de crésol. Tandis que la présence de NaCl accentue le passage d'une étape à l'autre, au cours du processus de gélification (fig. 1 et 2), l'addition de crésol atténue les différences entre les trois étapes successives (fig. 3).

L'influence exercée par la concentration du NaCl ajoutée au stéarate de Na, sur le processus de formation du coagel du système respectif est mise en évidence par la variation de la conductibilité électrique pendant la gélification du stéarate de Na avec différentes quantités de NaCl (fig. 4), à la même température ($T_g = 57°$).

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

L'aspect des courbes des solutions étudiées est en concordance avec les hypothèses énoncées[3] concernant l'action du NaCl sur le degré de dispersion et le caractère lyophile du savon.

Le degré de dispersion diminue avec l'accroissement de la concentration de NaCl ajoutée ; le caractère lyophobe s'accentue, la température de gélification s'élève, de sorte que le processus de gélification diffère dans les mêmes conditions de travail : la durée de ses deux premières étapes diminue de plus en plus jusqu'à ce que la IIe étape se superpose pratiquement à la Ire, lors d'une forte concentration de NaCl (fig. 4). Cela peut être expliqué en supposant que le nombre de germes de cristallisation, tout comme celui des points de jonction possibles, augmentent avec l'accroissement de la quantité de NaCl ; la structure des agrégats diffère de la structure de ceux du stéarate de Na pur, ayant probablement une forme plus asymétrique, comme le suggère N. Pilpel.[4, 5] Si l'on ajoute une quantité considérable de NaCl, la période d'induction, c'est-à-

---

[4] N. Pilpel, *J. Colloid Sci.*, **9**, 285 (1954).

[5] N. Pilpel, *J. Colloid Sci.*, **50**, 1369 (1954).

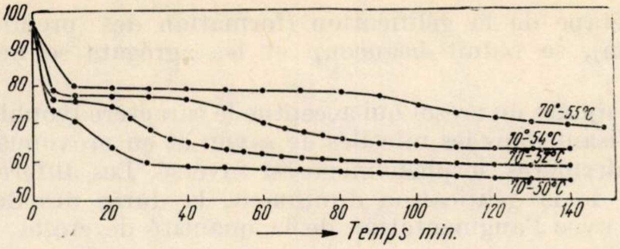


Fig. 1. — Variation de la conductibilité électrique du stéarate de Na, 0,1 M+NaCl 0,02 M, en fonction du temps de refroidissement.

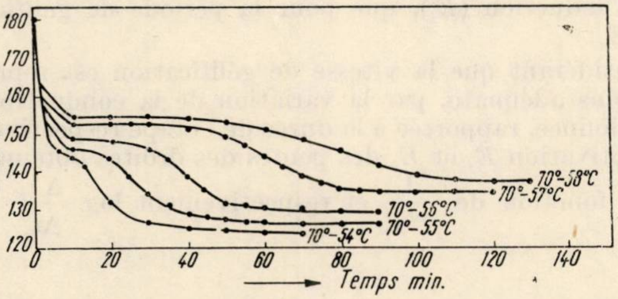


Fig. 2. — Variation de la conductibilité électrique du stéarate de Na, 0,1 M+NaCl 0,06 M, en fonction du temps de refroidissement.

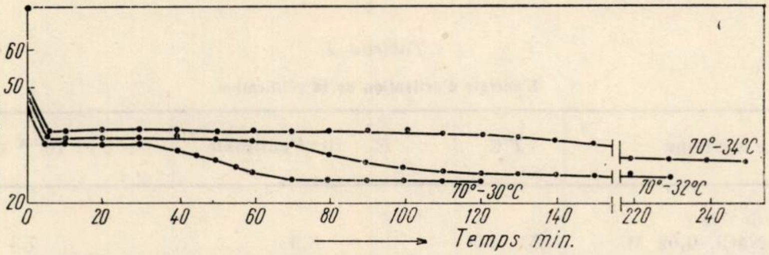


Fig. 3. — Variation de la conductibilité électrique du stéarate de Na 0,1 M+1,16 % g *o*-crésol, en fonction du temps de refroidissement.

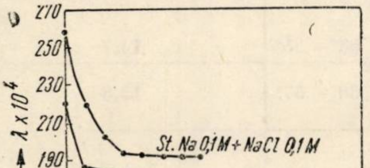


Fig. 4. — Variation de la conductibilité électrique du stéarate de Na 0,1 M+NaCl, en fonction du temps de refroidissement ($T_g = 57°$).

dire la Ire étape de la gélification (formation des premiers germes de cristallisation), se réduit beaucoup et les agrégats se lient entre eux plus vite.

Si l'on ajoute du crésol qui accentue le caractère lyophile du système, en se solubilisant dans les micelles de savon et en provoquant la solvatation de ces dernières, le phénomène est inversé. Les différences entre les trois étapes de la gélification diminuent, la durée des deux premières étapes croît avec l'augmentation de la quantité de crésol.

Étant donné que la cinétique du processus de formation du coagel est déterminée par le nombre de chocs efficaces des agrégats, on a calculé, comme pour les systèmes précédents,[1, 2] l'énergie d'activation, autant pour la période d'induction (E_i), que pour la période de gélification proprement-dite (E_g).

En considérant que la vitesse de gélification est représentée de la manière la plus adéquate, par la variation de la conductibilité au cours d'une étape donnée, rapportée à la durée de l'étape respective, on a calculé l'énergie d'activation E_i et E_g des pentes des droites obtenues en traçant $\log \frac{\Delta\lambda_i}{\Delta t_i}$, en fonction de $\frac{1}{T°\mathrm{K}}$ et respectivement $\log \frac{\Delta\lambda_g}{\Delta t_g}$ en fonction de $\frac{1}{T°\mathrm{K}}$.

Le tableau 1 présente les valeurs des énergies d'activation E_i et E_g des solutions de stéarate de Na avec l'addition de NaCl ou crésol.

Tableau 1

L'énergie d'activation de la gélification

Le système	T°C	$-E_i \cdot 10^{-4}$ cal/mole	$-E_g \cdot 10^{-4}$ cal/mole
Stéarate de Na 0,1 M + NaCl, 0,02 M	55° – 50°	8,9	7,3
Stéarate de Na 0,1 M + NaCl, 0,06 M	59° – 54°	11,4	7,7
Stéarate de Na 0,1 M + NaCl, 0,08 M	58° – 55°	14,7	12,5
Stéarate de Na 0,1M+NaCl, 0,1M	60° – 57°	13,8	11,9
Stéarate de Na 0,1 M + 0,96 % g *o*-crésol	36° – 30°	6,4	2,6
Stéarate de Na 0,1 M + 1,16 % *o*-crésol	34° – 30°	6,7	5,5

On a constaté qu'à la première addition de NaCl les valeurs des énergies d'activation E_i et E_g restent pratiquement égales à celles du stéarate de Na 0,1 M pur ($-8,3 \times 10^4$ cal/mole)[1].

À mesure que la concentration de NaCl ajoutée s'accroît, E_i et E_g augmentent.

Ces résultats paraissent contradictoires à première vue, car en présence du NaCl, le caractère hydrophobe du système s'accentue et par conséquent la formation de la structure du gel se fait plus facilement et l'énergie d'activation devrait donc diminuer.

On doit toutefois prendre en considération le fait qu'en ajoutant du NaCl, le degré de dispersion du système diminue, ce qui entraîne la diminution de l'aire superficielle et donc de l'énergie superficielle des micelles.

En discutant les résultats concernant l'énergie d'activation des mélanges de savon avec différentes longueurs de chaîne,[2] on a montré que pour un système à fort degré de dispersion, était nécessaire une moindre énergie d'activation pour la gélification que dans le cas d'un système à grandes particules. En conséquence, l'augmentation de la dimension des particules de stéarate de Na avec la concentration de NaCl détermine un accroissement de l'énergie d'activation pour la gélification.

En ajoutant du crésol, le degré de dispersion du stéarate de Na 0,1 M augmente, l'énergie superficielle des micelles croît et l'énergie d'activation pour la formation du gel diminue. À mesure que la concentration de crésol augmente, le caractère lyophile du système s'accentue et la formation du gel rencontre des difficultés de plus en plus grandes, jusqu'à ce que, à une concentration d'environ 3% g de crésol, le système ne gélifie plus.

En conclusion, l'énergie d'activation de la gélification des colloïdes électrolytiques d'association dépend, autant du degré de dispersion, de l'énergie superficielle des micelles, que du caractère lyophile du système. L'accroissement du degré de dispersion a pour conséquence la diminution de l'énergie d'activation de la gélification, tandis que l'accentuation du caractère lyophile du système produit une augmentation de l'énergie d'activation.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1403 – 1407 (1966)

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1409–1418 (1966)

HETEROCYCLIC ORGANOBORON COMPOUNDS. VI[1]

NEW BORON-OXYGEN CHELATE COMPOUNDS WITH EQUIVALENT OXYGENS

I. BALLY, A. ARSENE, M. PARASCHIV, E. ROMAŞ and A. T. BALABAN

Institute for Atomic Physics, P. O. Box 35, Bucharest, Romania

Received July 25, 1966

The preparation of chelate compounds XII, XIII and XV formed from diphenylborinic esters and bi- or tetradentate oxygen chelates is described. They contain boron-oxygen 5-, 6-, or 7-membered chelate rings with equivalent oxygen atoms. The infrared spectra confirm the structural assignments. Ultraviolet spectra are discussed and the less pronounced negative solvatochromy of XIII relatively to XII is explained by the less dipolar structure of the former.

INTRODUCTION

In part IV of this series[2] the theoretical possibilities of 4-, 5-, 6-, 7- and 8-membered chelate rings in boron-oxygen heterocyclic systems with equivalent oxygen atoms were discussed. Table 1 reproduces for the convenience of the present discussion these possibilities. The four-membered systems I are the acyloxy-derivatives of boron where chelation was evidenced by infrared spectroscopy.[3] Five-membered chelate rings II are present in the tropophenylene spiroborates IX formed from tropolones and 2-alkoxy-benzo-1,3,2-dioxaboroles as shown by IR and UV spectroscopy[1,4] and by dipole moment measurements.[5] They are also present in the boron-tropolone chelate cations X prepared by Muetterties.[6] Six-membered chelate [rings III are formed from 1,3-diketones

---

[1] Part V, A. T. Balaban, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 879 (1965).

[2] A. T. Balaban, C. N. Renţea and M. Băcescu-Roman, *ibid.*, 865.

[3] J. A. Blau, W. Gerrard, M. F. Lappert, B. A. Mountfield and H. Pyszora, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 380; J. A. Blau, W. Gerrard and M. F. Lappert, *ibid.*, 667.

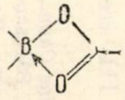
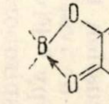
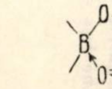
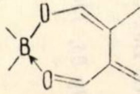
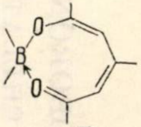
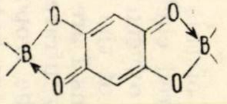
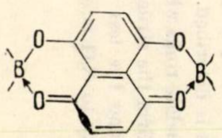
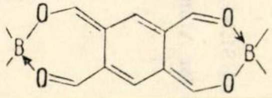
[4] A. T. Balaban, G. Mihai, R. Antonescu and P. T. Frangopol, *Tetrahedron*, **16**, 68 (1961).

[5] A. T. Balaban, I. Bally, R. J. Bishop, C. N. Renţea and L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2382.

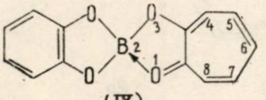
[6] E. L. Muetterties and C. M. Wright, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5132 (1964).

Table 1

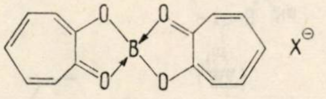
Boron-oxygen chelate systems with equivalent oxygens

Number of chelate bonds	Number of atoms in the ring containing the boron atom				
	4	5	6	7	8
1	 I	 II	 III	 IV	 V
2		 VI	 VII	 VIII	

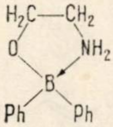
and 2-alkoxy-benzo-1, 3, 2-dioxaboroles [7–9] or diphenylborinic esters[10]; the equivalence of the methyl groups shown by the NMR spectra of the acetylacetone complexes[9] indicates complete delocalization in the dioxaborine system III. Finally, eight-membered systems V were studied recently.[1]



(IX)



(X)



(XI)

The present paper reports the preparation of chelate boron-oxygen compounds with pairwise equivalent oxygen atoms and one chelate bond, formed by reaction of the aminoethyl ester of diphenylborinic acid, XI (2,2-diphenyl-boroxazolidine, Flavognost [11–13]) with the two following bidentate ligands with two "oxygen teeth": β-methyltropolone (leading to XII, a representative of system II), and dibenzoyl-cyclopentadiene (leading to XIII, R = Ph, containing the still unreported system IV); attempts to prepare XIV with the pseudobase of triphenylpyrylium, or to replace dibenzoylcyclopentadiene by diacetylcyclopentadiene in order to obtain XIII, R=Me, failed. We also describe here compound XV with two chelate bonds, formed from the same borinic ester and a tetradentate ligand, 2,5-dihydroxy-*p*-benzoquinone; compound XV with two five-membered chelate rings is a representative of system VI. The reactions of XI or of *n*-butoxy-benzodioxaborole with naphthazarin (which ought to yield XVI, a representative of system VII), quinizarin or ali-

---

[7] H. Schäfer and O. Braun, *Naturwiss.*, **39**, 280 (1952); H. Funk and H. Koch, *Wiss. Z. Univ. Halle*, **8**, 1025 (1959).

[8] A. T. Balaban, C. N. Rențea and M. Mocanu, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 2049.

[9] A. T. Balaban, C. N. Rențea, M. Mocanu-Paraschiv and E. Romaș, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 849 (1965).

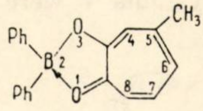
[10] I. Bally, A. Arsene, M. Băcescu-Roman and A. T. Balaban, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3929; M. F. Hawthorne and M. Reintjes, *J. Org. Chem.*, **30**, 3851 (1965).

[11] R. L. Letsinger and N. Remes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2489 (1955); R. L. Letsinger and I. Skoog, *ibid.*, 2491.

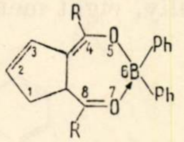
[12] R. K. Stump, H. K. Zimmerman Jr., A. A. Schleppnik and C. D. Gutsche, *Liebigs Ann. Chem.*, **667**, 18 (1963), and previous papers in the series; H. K. Zimmerman, in "Boron-Nitrogen Chemistry" (R. F. Gould, editor), Advances in Chemistry Series No. 42, Washington, 1964, p. 23.

[13] H. J. Roth, *Dtsch. Apotheker Ztg.*, **103**, 520 (1963); H. J. Roth and B. Miller, *Arch. Pharm.*, **297**, 602 (1964) and previous papers in the series.

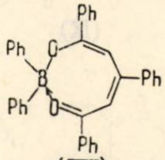
zarin were also tested, but although there is evidence for the formation of chelate compounds, in these cases they did not crystallize.



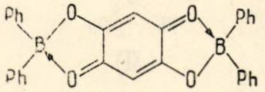
(XII)



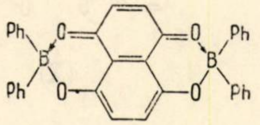
— (XIII)



(XIV)



(XV)



(XVI)

COMPOUNDS XII AND XIII

5-Methyl-2,2-diphenyl-1,3,2-dioxabora-azulene (XII) was obtained by refluxation of β-methyltropolone[14] with XI in benzene, as pale-yellow non-hygroscopic crystals. Its electronic absorption spectrum (Table 2) presents some similarities with the spectra of tropophenylene spiroborates IX prepared from tropolones and 2-alkoxy-benzo-1,3,2-dioxaboroles.[1, 4] The low-intensity longest-wavelength band A appearing at ca. 400 mμ in XII corresponds to the band at ca. 370 mμ of tropophenylene spiroborates IX, and in cyclohexane it has similar vibrational structure; the higher-extinction band B of XII at ca. 340 mμ corresponds to the band at ca. 320 mμ of IX. The band C at ca. 280 cm^{-1} of tropophenylene spiroborates IX which was assigned[4, 15] to an excitation involving the catechol moiety is absent from the spectrum of XII, confirming this assignment. The high-intensity band D at ca. 250 mμ of XII is also present in the spectra of tropophenylene spiroborates IX. These assignments are also in agreement with the spectra of boron-tropolone chelates X prepared by Muetterties[6, 16] which are included in Table 2.

4,6,6,8-Tetraphenyl-5,7,6-dioxabora-azulene (XIII, R = Ph) was prepared by heating shortly in acetic acid equimolar amounts of XI and of 2-benzoyl-6-hydroxy-6-phenylfulvene (dibenzoyl-cyclopentadiene).[17]

---

[14] R. D. Haworth and J. D. Hobson, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 561.

[15] A. Arsene, A. T. Balaban, I. Bally, A. Barabaş, M. Paraschiv and C. N. Rențea, *Spectrochim. Acta* (in press).

[16] E. L. Muetterties, personal communication.

[17] W. J. Linn and W. H. Sharkey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4970 (1957).

Table 2

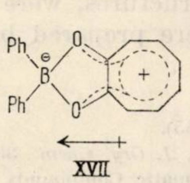
Electronic absorption maxima of compounds IX, X, XII and XIII [a, b]

Compound	Solvent	Absorption bands [c] A	B	C	D	Ref.
X	CH_2Cl_2	*351*, 342, 336 12900 11700 10900	313sh, *302* 16800 21600	—	—	18
	H_2O	335 9180	310sh, *299* 13400 16200	—	243, 239 13400 92400	18
IX	C_6H_{12}	*374*, 364, 355	307	275	247sh, 243sh	1
	C_6H_6	368, 359, 352	308	—	—	1
	CH_2Cl_2	*364*, 357, 347sh 7700	308 13000	276 9000	252sh, 246	1, *d*
	CH_3CN	358, 351	304	279	—	1
XII	C_6H_{12}	435, 421, *409*, 398	341.5	—	253, 228	*d*
	C_6H_6	402.5	340.5	—	—	
	$C_2H_4Cl_2$	396.5 4000	337 9900	—	252 24400	
	CH_3CN	391	333.5	—	—	
XIII	C_6H_{12}	472.5	373	—	300 [e]	*d*
	C_6H_6	469	373	—	304	
	$C_2H_4Cl_2$	467 14100	370 10800	—	303.5 20700	
	CH_3CN	464	368.5	—	297.5	

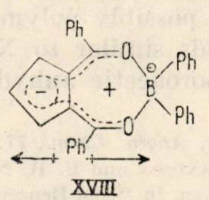
[a] Maxima are given in nm. The extinction coefficients are indicated under the wavelengths.
[b] Italics denote main vibrational peaks.
[c] Bands are denoted by capital letters in the order of decreasing wavelengths. [18,19]
[d] Present work
[e] Broad band which can be resolved graphically into two bands at 304 and 279 mμ.

The spontaneously crystallizing compound XIII analyses correctly and its electronic absorption spectrum, presented in table 2, is consistent with this structure. Attempts to condense XI with 2-acetyl-6-hydroxy-6-methyl-fulvene (diacetylcyclopentadiene) [20] remained unsuccessful.

The pronounced negative solvatochromy of compound XII (a hypsochromic shift on passing from cyclohexane to acetonitrile of 18 mμ for band A and of 8 mμ for band B) is in agreement with its strongly dipolar structure (XVII) and with the solvatochromy of IX.[1, 15] The less pronounced negative solvatochromy of XIII, R = Ph (with the same solvents the shift is 8 mμ for band A and 4.5 mμ for band B) is due to



XVII



XVIII

---

[18] P. Grammaticakis, *Bull. Soc. chim. France*, **1953**, 86, 821 ; **1954**, 1372.

[19] A. T. Balaban, L. Bîrlădeanu, I. Bally, P. T. Frangopol and Z. Simon, *Tetrahedron*, **19**, 2199 (1963) and previous papers in the series.

[20] R. Riemschneider and M. Krüger, *Monatsh.*, **90**, 573 (1959).

partial cancellation of the dipole moments (XVIII). The correlation with empirical parameters of the solvent polarity [21, 22] is satisfactory.

In order to be able to make more specific assignments of bands A and B from table 2, one could relate them to the $^1A-^1L_b$ and $^1A-^1L_a$ transitions of azulene, respectively.[23] However, such an approach does not seem to be correct, because the boron atom possesses sp^3-hybridization and breaks, therefore, the conjugated system. Indeed, the effect of 4- or 5-standing alkyl groups on the spectra of tropophenylene spiroborates IX[1, 4, 15] is not in agreement with the Plattner rules as would be expected for an azulene with oxygen and boron heteroatoms. It seems more logical to consider systems IX, X and XII as perturbed dihydroxytropylium cations, and system XIII as a perturbed diacylcyclopentadienide anion. The bathochromic shift in the series X—IX—XII is probably due to the amount of electron release by the dioxaborine group into the tropylium ring. In the symmetrical compound X the boron atom has the lowest electron density, while in XIII it has the highest electron density owing to the two phenyl groups. The two extra phenyl groups in positions 4 and 8 of XIII, R = Ph, make comparisons with systems IX, X and XII difficult : although 4- and 8-phenyl groups affect but little the visible band of azulenes,[23] they are expected to alter considerably the electronic spectrum of 6-hydroxy-fulvenealdehydes.[24]

COMPOUND XV

The condensation of 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone [25] with XI proceeded smoothly at room temperature in ethanol under the action of sulphuric acid. The structure of the deep red crystalline product is probably XV according to the elementary analysis and infrared spectrum. The ultraviolet absorption spectrum presents one band at 398 mμ in ethylene dichloride.

Attempts to prepare compounds of type VII from XI and naphthazarin [26] or quinizarin led to black infusible and insoluble resins. The same bidentate ligands afford with *n*-butoxy-1,3,2-benzodioxaborole violet-red solutions but do not form solid precipitates. In the reaction of XI with alizarin, however, a red crystalline compound m.p. 207° (from ethanol) was obtained. These compounds which have possibly formulas XVI, or possibly polymeric structures, were not further investigated. Compounds similar to XVI were prepared by Dimroth [27] from quinizarin and boroacetic anhydride.

[21] C. Reichardt, *Angew. Chem.*, **77**, 30 (1965).

[22] H. F. Herbrandson and F. R. Neufeld, *J. Org. Chem.*, **33**, 1140 (1966).

[23] E. Heilbronner, in "Non-Benzenoid Aromatic Compounds" (D. Ginsburg, editor), Interscience, New York, 1959.

[24] K. Hafner *et al.*, *Angew. Chem.*, **75**, 35 (1963).

[25] R. G. Jones and H. A. Shonle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1034 (1945).

[26] K. Zahn and P. Ochwat, *Liebigs Ann. Chem.*, **462**, 72 (1928).

[27] O. Dimroth, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **54**, 3020 (1921).

INFRARED ABSORPTION SPECTRA

The complete coordination of compounds XII, XIII, R = Ph, and XV is evident from the infrared spectra which present no carbonyl stretching band at wavenumbers higher than 1600 cm^{-1}, and no hydroxyl stretching band in the 3300 cm^{-1} range, as shown in figure 1. The strong band at 1600 cm^{-1} of XII is due to the overlapping of phenyl ν 8a and of chelated tropolone bands.[1, 4, 28, 29] The phenyl ν 19a band at 1500 cm^{-1} is hardly visible in the spectrum of XII. Similar considerations apply to the spectrum of XV, where the very strong and broad band at 1585 cm^{-1} represents the coordinated quinone and the phenyl ν 8a bands. The spectrum of XIII, R = Ph, which possesses two kinds of phenyl groups is more complicated in the 1500—1600 cm^{-1} range, evidencing phenyl ν 8a, ν 8b and ν 19a bands at : 1605, 1594, 1570, 1510, 1498 cm^{-1}, respectively ; the band at 1570 cm^{-1} is broad and strong and probably represents a superposition of phenyl ν 8b and of chelated carbonyl bands. Monosubstitution of the phenyl groups is evidenced by the bands at 705—720 and 740—760 cm^{-1} ; the latter band is split, in agreement with literature data for diphenylborinic derivatives.[29, 30]

All compounds from figure 1 present a medium or strong, sharp boron-aryl band (B_1 νC—C, i.e. ν 19b) at 1440—1455 cm^{-1}.[9, 31–34] The asymmetrical B—O stretching band appears in XII and XV as a very strong band at 1370—1375 cm^{-1}. The band of XV is asymmetrical and presents evidence of a shoulder at ca. 20 cm^{-1} higher wavenumbers, due to the ^{10}B content. In the spectrum of XIII, R = Ph, this asym. B—O stretching vibration appears as a medium-intensity band at 1335 cm^{-1}. The symmetrical B—O stretching vibration appears in the spectra of XII and XV as a medium or strong sharp band at 1160 cm^{-1}, and in the spectrum of XIII, R = Ph, as a strong band at 1135 cm^{-1}. The separation between the asymmetrical and symmetrical B—O stretching vibrations is in all cases about 200 cm^{-1}.

The C—O stretching vibration is more difficult to assign. All spectra present one (1230 cm^{-1} in XIII) or two bands (1220 and 1270 cm^{-1} in XV, 1219 and 1248 cm^{-1} in XII) in this range, which also contains a band characteristic to the Ph_2B grouping.[31] Therefore we regard the assignment of C—O stretching bands in part III of this series [9] (1243 ± 2 and 1080 ± 15 cm^{-1}) as incorrect, and we consider the latter band as being due to a different vibration mode, namely to a third B—O stretching vibration ; indeed a boron atom surrounded tetrahedrally by four

---

[28] B. E. Bryant, J. C. Pariaud and W. C. Fernelius, *J. Org. Chem.*, **19**, 1889 (1954) ; H. P. Koch, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 512.

[29] G. P. Scott and D. S. Tarbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 240 (1950).

[30] E. W. Abel, W. Gerrard and M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 3833.

[31] L. J. Bellamy, W. Gerrard, M. F. Lappert and R. L. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2412.

[32] F. K. Butcher, W. Gerrard, M. Howarth, E. F. Mooney and H. A. Willis, *Spectrochim. Acta*, **20**, 79 (1964) ; J. E. Burch, W. Gerrard, M. Goldstein, E. F. Mooney and H. A. Willis, *ibid.*, **18**, 1403 (1962).

[33] D. W. Aubrey, M. F. Lappert and H. Pyszora, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 5239 ; **1961**, 1931.

[34] R. Hemming and D. G. Johnston, *ibid.*, **1964**, 466.

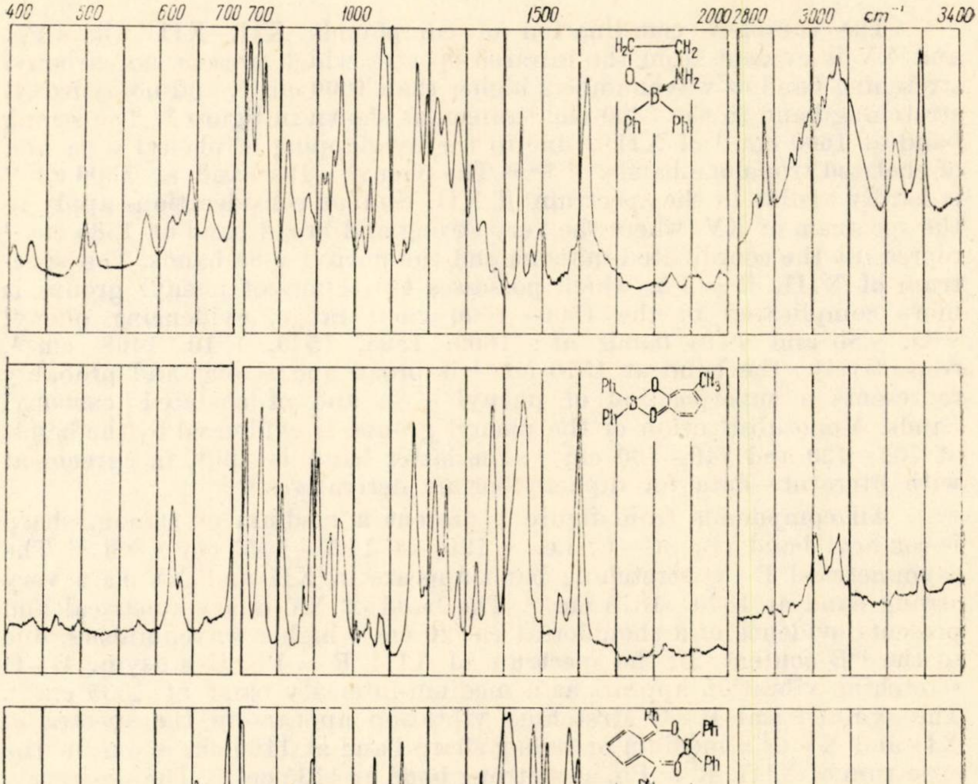


Fig. 1. — Infrared absorption spectra of compounds XI, XII, XIII and XV in potassium bromide wafer.

oxygen atoms which are pairwise equivalent should give rise to three B—O stretching modes.

By investigating the solvatochromy of the bands in the 1300—1600 cm^{-1} range,[35] it appeared that on passing from carbon tetrachloride to chloroform solutions, the band at 1591 cm^{-1} of XIII, R = Ph, does not change its frequency, but the band at 1570 cm^{-1} in CCl_4 appears at 1566 cm^{-1} in $CHCl_3$; the whole broad band at 1570—1600 cm^{-1} of XV is displaced by 4—6 cm^{-1} to lower frequencies on passing from CCl_4 to $CHCl_3$ solutions ; and both bands at 1444 and 1601 cm^{-1} of XII remain stationary on passing from benzene to chloroform solutions (the solubility of this strongly polar compound in CCl_4 is too low). It is therefore probable that the bands which are displaced to lower frequencies on passing from the less polar CCl_4 to the more polar $CHCl_3$ (i.e. the bands at 1570 cm^{-1} of XIII, R = Ph, and of XV) are due to the chelated carbonyl groups, i.e. they have to be ascribed to ν C = O vibration modes. The bands at 1600 cm^{-1} which are unaffected by the change in solvent polarity are due to ring ν 8a vibrations.

EXPERIMENTAL

5-Methyl-2,2-diphenyl-1,3,2-dioxabora-azulene (XII).

Equimolar amounts of Flavognost (XI)[11] and β-methyltropolone[14] were refluxed in benzene for 2 hrs. After cooling, petroleum ether was added. The pale yellow crystals of XII were filtered off and recrystallized from benzene, m.p. 160° (Found : C, 79.66 ; H, 6.27 ; B, 3.70. $C_{20}H_{17}BO_2$ requires : C, 80.02 ; H, 5.71 ; B, 3.60 %).

4,6,6,8-Tetraphenyl-5,7,6-dioxabora-azulene (XIII).

Equimolar amounts of Flavognost (XI) and of dibenzoylcyclopentadiene[17] were heated on the boiling water bath for a few minutes in the minimum amount of glacial acetic acid. The reagents dissolved completely, then orange crystals were instantaneously formed. After recrystallization from benzene they melted at 217—218° (Found : C, 84.15 ; H, 5.74 ; B, 2.69. $C_{31}H_{23}BO_2$ requires : C, 84.94 ; H, 5.29 ; B, 2.47 %).

Attempts to achieve a condensation between diacetylcyclopentadiene[20] and Flavognost in acetic acid failed. On refluxation in ethanol, the Schiff base of the diacetylcyclopentadiene with ethanolamine was obtained as yellow crystals, m.p. 139°. This reaction will be decribed in a forthcoming paper by I. Bally and A. Arsene.

Reaction of XI with 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone.

Flavognost (12.9 g, 57 mmoles) and 2,5-dihydroxy-*p*-benzoquinone[25] (4 g, 28 mmoles) were dissolved in 150 ml ethanol. The clear solution was treated dropwise at room temperature under efficient cooling with 150 ml conc. sulphuric acid. A deep red precipitate was formed. It was filtered off on a sintered glass filter, then recrystallized twice from ethanol, m.p. 262° (Found : C, 76.03 ; H, 5.11 ; B, 4.84. $C_{30}H_{22}$ BO_4 requires : C, 76.97 ; H, 4.74 ; B, 4.74 %).

[35] L. J. Bellamy, H. E. Hallam and R. L. Williams, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1120 (1958); L. J. Bellamy and R. L. Williams, *ibid.*, **55**, 14 (1959); *Proc. Roy. Soc.*, **A**, **255**, 22 (1960); L. J. Bellamy and P. E. Rogasch, *Spectrochim. Acta*, **16**, 30 (1960); A. T. Balaban, P. T. Frangopol, A. R. Katritzky and C. D. Nenitzescu, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3889; J. Agranat and E. D. Bergmann, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 2373.

Reaction of XI with alizarin.

Equimolar amounts of XI and alizarin were refluxed in benzene-ethanol 1 : 2 for 2 hrs. The red precipitate m.p. (crude) 201° was recrystallized from ethanol affording red crystals, m.p. 207° (Found : C, 73.63 ; B, 2.80 $C_{24}H_{17}BO_4$ requires : C, 75.81 ; B, 2.84 %). The ultraviolet absorption spectrum in acetonitrile presents a band at 493 nm and a structured band with vibrational peaks at 344, 332, 320 and 310 nm. In the infrared absorption spectrum of the product, one strong and broad band at 1655 cm^{-1} replaces the two bands at 1645 and 1675 cm^{-1} of alizarin ; other bands appear at 1600 s, 1550 s, 1479 vs, 1440 m, 1378 s, 1335 s. 1295 vs, 1270 vs, 1155 vs, 940 vs, 918 s, 886 s, and 848 m.

Infrared absorption spectra were recorded in potassium bromide pellets by a double-beam Jena UR—10 apparatus. Ultraviolet and visible absorption spectra were recorded with an Optica (Milano) grating spectrophotometer.

Boron analyses were performed [36] by digesting the samples with a mixture of sulphuric, nitric and perchloric acid, treating with urea for removing nitric oxides, neutralizing and titrating in the presence of mannitol.

Thanks are expressed to Mrs. Mary Roman for elementary analyses (carbon and hydrogen determinations), and to Mrs. E. Ciornei for technical assistance and for boron analyses.

[36] E. Abramson and E. Kahane, *Bull. Soc. chim. France*, **15**, 1146 (1948).

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1419–1422 (1966)

ACTION OF SODIUM NITRITE IN ACID MEDIUM ON PHENOTHIAZONE-(3)

METODIU RĂILEANU, ILEANA RADULIAN and STELIAN FLOREA

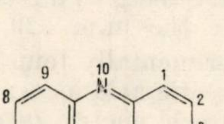
Craiova University, Pedagogical Institute,
Department of Organic Chemistry

Received April 23, 1966

The action of the sodium nitrite on phenothiazone-(3) (I) in acid medium with a view to prepare nitroso- and nitro-derivatives of phenothiazone which are important compounds for obtaining some dyes of the phenothiazone type, has been investigated. Carrying out various tests we have obtained 7-nitro-phenothiazone-(3) (II), which was afterwards converted into 3-hydroxy-7-nitro-phenothiazine (III) by selective reduction with phenyl-hydrazine.

In a previous paper [1] the conditions have been established when by oxidation of phenothiazine with ferric chloride in 10% acetic acid, phenothiazone-(3) (I) may be easier available and with a good yield.

The method allows to operate with greater amounts of phenothiazine without a decrease in the yield of phenothiazone-(3) (I), new prospects being thus opened for the development of phenothiazone-(3) (I) chemistry.



I

Phenothiazone-(3) (I) and some phenothiazone derivatives, known up to now, are vividly coloured compounds, either in dark-red,[2,3] or yellow-orange [4] suggesting the possibility of their use for the obtaining of dyes. That is why the substitution of the phenothiazone nucleus with certain chromophore or auxochrome groups may be of great interest.

---

[1] C. Bodea and M. Răileanu, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **82**, 325 (1960).

[2] C. Bodea and M. Răileanu, *Liebigs Ann. Chem.*, **614**, 171 (1958).

[3] C. Bodea and M. Răileanu, *Liebigs Ann. Chem.*, **631**, 194 (1960).

[4] C. Bodea and M. Răileanu, *Liebigs Ann. Chem.*, **620**, 88 (1959).

The idea to synthesize some dyes of the phenothiazone type induced us to obtain nitroso- and nitro-derivatives of phenothiazone-(3) (I) by treating it with sodium nitrite in acid medium. To this purpose we first tested the action of sodium nitrite on phenothiazone-(3) (I), dissolved in glacial acetic acid. Phenothiazone-(3) (I) reacts even at room temperature with nitrous acid formed under these conditions.

In order to obtain nitroso-phenothiazone we first operated with a small excess of sodium nitrite as against the stoichiometric quantity. Under these conditions a compound with very small yield results, which after recrystallization from 80% acetic acid, and afterwards from toluene, has the m.p. (with decomposition) at 222—223° (1 a).

By acting on phenothiazone-(3) (I) in acetic solution at room temperature for a longer time and with amounts of sodium nitrite nine times greater than the stoichiometric necessary quantities, a compound results with better yield and m.p. 224—225°, which does not cause the lowering of the melting point in a mixture with that previously obtained (1b).

The infra-red spectrum of the substance with m.p. 222—223° (the spectrum was carried out on a KBr pelletted substance) shows an absorption maximum at 1650, 1540 and 1305 cm^{-1}.

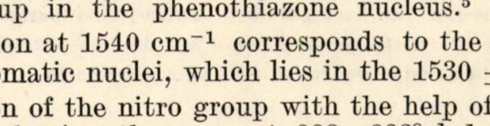
The absorption at 1650 cm^{-1} is assigned to the valence vibration of the carbonyl group in the phenothiazone nucleus.[5]

The absorption at 1540 cm^{-1} corresponds to the absorption of the nitro group in aromatic nuclei, which lies in the 1530 ± 30 cm^{-1} range.[6]

The detection of the nitro group with the help of the IR spectrum in the compound having the m.p. at 222—223° led to the conclusion that the obtaining of nitroso-phenothiazone-(3) by treating the phenothiazone-(3) (I) with sodium nitrite in glacial acetic acid medium is problematical and that under these conditions a nitration process takes place.

Indeed, as it was later proved the substance with m.p. 222—223° is actually an impure 7-nitro-penothiazone-(3) (II), previously obtained by C. Bodea, M. Terdic and I. Silberg by direct nitration of phenothiazone-(3) (I) having in pure state the m.p. 229—230°.[7]

Thus, it has been experimentally found that the nitrous acid acts on phenothiazone-(3) (I) in acetic acid as a nitrating and not nitrosating agent, even in practically stoichiometric quantity; an excess of nitrous acid, for a longer time, leads to the obtaining of pure 7-nitro-phenothiazone-(3) (II), m.p. 229°.



I II

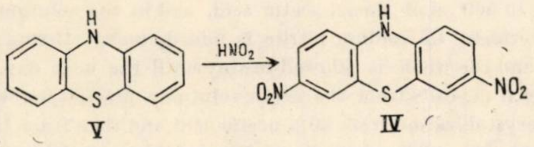
---

[5] C. Bodea and I. Silberg, *Revue Chim., Acad.*, **7**, 683 (1962).

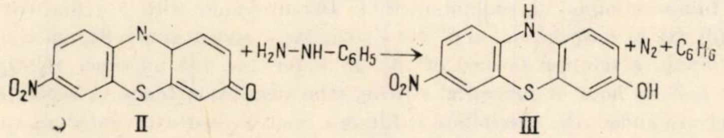
[6] W. Brügel, "Einfürung in die Ultrarot-Spektroskopie", 1957, S. 241.

[7] M. Terdic, *Studii și Cercetări Chim.*, **13**, 590 (1965).

Thus phenothiazone-(3) (I) has a behaviour similar to phenothiazine (V) which is nitrated in glacial acetic acid with nitrous acid forming 3, 7-dinitro-phenothiazine (IV).[8,9]



Acting with phenyl-hydrazine in acetic acid on 7-nitro-phenothiazone-(3) (II), obtained by direct nitration with nitric acid, as well as on the nitrated compound prepared by treating phenothiazone-(3) (I) with nitrous acid in glacial acetic acid, it results the same derivative, yet unknown in literature, which is 3-hydroxy-7-nitro-phenothiazine (III), m.p. 179–180°.



The reaction with phenyl-hydrazine allows a differentiation between the nitroso and nitro groups within the molecules of the organic compounds.[10]

Therefore 3-hydroxy-nitro-phenothiazine (III) represents the leuco-derivative of the 7-nitro-phenothiazone-(3) (II) and is not oxidized in hot acetic solution by air bubbling as the 3-hydroxy-phenothiazine, but can be oxidized in acetic solution with nitrous acid, iron chloride and sodium bicromate (at room temperature), thus forming again 7-nitro-phenothiazone-(3) (II).

We subsequently tried to obtain nitroso-phenothiazone-(3) by treating phenothiazone-(3) (I) with sodium nitrite in suspension of aqueous sulphuric acid aiming at precipitating directly nitroso derivative in order to avoid its oxidation at nitro-derivative. Under these conditions the appearance of a nitroso derivative in intermediate phase is secured, since in mineral acids the sodium nitrite generates in increased concentration the nitrosating agent, the nitrosium cation, NO^+.[11]

Several experiments showed that even under these conditions no nitroso-phenothiazone-(3) results, but the same 7-nitro-phenothiazone-(3) (II), obtained in the previously mentioned experiments.

---

[8] F. Kehrmann and O. Nossenko, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **46**, 2809 (1913).

[9] C. Bodea and M. Răileanu, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **3–4**, 303 (1957).

[10] Walther, *J. prakt. Chem.*, **53**, 433 (1896).

[11] B. Lythgoe, A. R. Todd and A. Tophan, *J. Chem,. Soc.*, **1944**, 315.

EXPERIMENTAL

1) *7-Nitro-phenothiazone*-(3) (II). 1 a) 1.5 g of phenothiazone-(3) (I), m.p. 161—162°, is dissolved on boiling in 500 ml of glacial acetic acid, and in the solution cooled up to room temperature the pulverulent 1.5 sodium nitrite is added, under stirring; after 1/2 hour 1 g nitrite is again added and the whole is allowed to stay until the next day.

By adding water it deposits from the acetic solution a precipitate, which, after filtering, water washing and recrystallization from 80% acetic acid and then from toluene, has the m.p. (with decomposition) at 222—223°, yield 0.6 g. The substance is formed of acicular crystals with a brown-orange colour.

1 b) From 5 g phenothiazone-(3) (I) and 15 g sodium nitrite and operating as in the preceding experiment, 1.9 g of substance, m.p. 229° is obtained, after two recrystallizations from glacial acetic acid.

$C_{12}H_6O_3N_2S$ (258) *Calcd.*: N, 10.85.
Found: N, 10.75.

1 c) In a solution of 5 g sodium nitrite in 165 ml water, with 5 g fine triturated phenothiazone-(3) (I) in suspension, m.p. 161—162°, it is added gradually, on cooling, under moderate stirring, a solution formed of 165 ml water and 165 ml conc. H_2SO_4.

After half an hour of periodical stirring (the suspension tends to separate in layers), 500 ml water are added, the precipitate is filtered, well washed with water on the filter and then recrystallized from 80% acetic acid. Thus it results 2.7 g of product having a brown-orange colour, m.p. (with decomposition) at 215°, which after a new recrystallization from toluene has m.p. (with decomposition) 222—223°.

The mixture of reaction compounds, separated by the experiments 1a, 1b and 1c does not give any depression of the melting point; these products do not give any depression of the melting point either in a mixture with 7-nitro-phenothiazone-(3) (II) obtained by C. Bodea, M. Terdic and I. Silberg by nitration with nitric acid of phenothiazone-(3) (I) [7].

After reduction with phenyl-hydrazine in glacial acetic acid, the substances obtained within the experiments 1a, 1b, 1c, are converted into 3-hydroxy-7-nitro-phenothiazine (III) just as the 7-nitro-phenothiazone-(3), (II), obtained by the nitration with nitric acid of the phenothiazone-(3) (I).

2) *3-hydroxy-7-nitro-phenothiazine* (*III*). 3 g of 7-nitro-phenothiazone-(3) (II), m.p. 229—230°, prepared by the nitration with nitric acid of the phenothiazone-(3) (I), is dissolved, by boiling, in 300 ml glacial acetic acid, and into the orange solution cooled up to room temperature, phenyl-hydrazine is dropped under good stirring till the orange colour turns into violet.

The reducing reaction is rapid and in a few minutes the acetic solution is gently poured into water. Under these conditions a precipitate deposits which is formed of fine felted needles, with a grey colour, dried after filtering and washing with water and with alcohol.

Thus 2.5 g of substance, m.p. 175—176° results. After recrystallization from glacial acetic acid, the melting point is 179—180° and when purifying the substance from other solvents it maintains constant.

The compound is 3-hydroxy-7-nitro-phenothiazine (III) and is soluble in aqueous alkali solution even at room temperature. By cold oxidation in acetic solution with iron chloride, potassium, bichromate or nitrous acid, 3-hydroxy-7-nitro-phenothiazine (III) is quantitatively converted into 7-nitro-phenothiazone-(3) (II) wherefrom it was started.

The substance is stable to atmospheric oxygen.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1423 – 1426 (1966)

SELECTIVE NITRATION OF PHENOTHIAZINE-5-OXIDE

METODIU RĂILEANU and AUREL TURCU

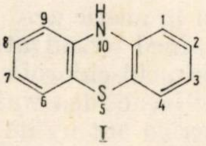
Craiova University, Pedagogical Institute,
Department of Organic Chemistry

3964 T 6/67
LEFORDITVA

Received April 23, 1966

A new method concerning the obtaining of 3-nitro-phenothiazine-5-oxide (V) and of 3,7-dinitro-phenothiazine-5-oxide (VI) by direct nitration of phenothiazine-5-oxide (VII) is presented. This method is superior to that of phenothiazine (I) nitration by which the above compounds obtained are impure and with low yields.

The obtaining in pure state and with satisfactory yield of some nitrate derivatives of phenothiazine with nitro groups in positions 3,7 (*para* versus the nitrogen atom) is of great interest since they may be used as intermediates for the synthesis of some phenothiazine compounds, especially for some valuable dyes, as Lauth's violet, methylene blue, etc. [1]



I

The direct nitration of phenothiazine with nitric acid is known to result in the introduction of nitro groups in positions 3,7 and 1,9[1,2,3], this reaction being always associated also with the oxidation of the sulfur atom to sulphoxide since the nitric acid of most variable concentration is not only nitrant, but also oxidant.

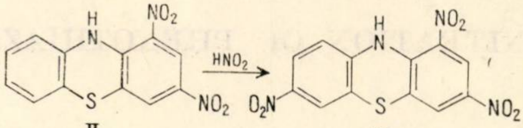
On the other hand, positions 1, 3, 7, 9 of the phenothiazine heterocycle generally show a particular sensitivity to the electrophilic reactants (reactions of nitration, halogenation, etc.) and positions 3, 7 are slightly more reactive than positions 1, 9.

---

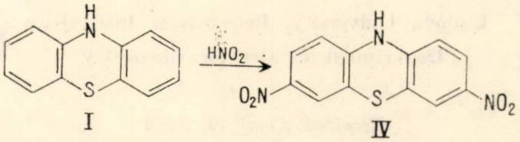
[1] A. Bernthsen, *Liebigs Ann. Chem.*, **230**, 73–212 (1885).

[2] F. Kehrmann and O. Nossenko, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **46**, 2809 (1913).

[3] C. Bodea and M. Răileanu, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **3–4**, 303 (1957).



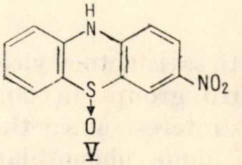
II III



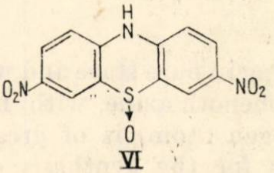
I IV

The difference of reactivity between positions 3, 7 and 1, 9 results from the fact that by treating with nitrous acid in glacial acetic acid medium, 1,2-dinitro-phenothiazine (II) is converted into 1, 3, 7-trinitro-phenothiazine (III),[4] while under the same conditions phenothiazine passes into 3, 7-dinitro-phenothiazine (IV).[2,3]

Due to the strong reactivity of the phenothiazine nucleus for the electrophilic reactants, the selective nitration with nitric acid of the phenothiazine (I) proceeds with difficulty, especially for the obtaining of 3-nitro-phenothiazine-5-oxide (V) and of 3,7-dinitro-phenothiazine-5-oxide (VI).[1,2]



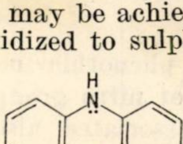
V



VI

Pure 3, 7-dinitro-phenothiazine, with m.p. 309 – 310° was first prepared by C. Bodea and M. Răileanu [3] not by direct nitration, but by the oxidation with nitric acid in acetic acid of the 3,7-dinitro-phenothiazine (IV), this last being obtained by nitration of phenothiazine (I) with nitrous acid in glacial acetic acid-chloroform medium.

In the present work the basic idea was that a selective nitration of phenothiazine (I) could be carried out by its deactivation for electrophilic reactants. Such deactivation may be achieved only if the sulfur atom of the phenothiazine is first oxidized to sulphoxide.



VII

Phenothiazine-5-oxide (VII) is less reactive than phenothiazine (I) due to the electronegativity of the oxygen atom (linked to the sulfur atom) which attracts the electrons, thus reducing the electronic density of the heterocycle on the whole.

---

[4] F. Kehrmann and F. Ringer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **46**, 3014 (1913).

Indeed phenothiazine-5-oxide (VII) and 3-nitro-phenothiazine-5-oxide (V) are experimentally found not to react with the nitrous acid in acetic acid, whereas phenothiazine (I) and 1,3-dinitro-phenothiazine (II) react with the nitrous acid under these conditions forming 3,7-dinitro- respectively 1,3,7-trinitro-phenothiazine (IV and III).[1,3,4]

Starting from these considerations we tried the nitration of phenothiazine-5-oxide (VII) in order to find out the conditions for obtaining a 3-nitro-phenothiazine-5-oxide (V) and a 3,7-dinitro-phenothiazine-5-oxide (VI) in pure state and with good yields.

The use of phenothiazine-5-oxide (VII) for the nitration instead of phenothiazine (I) is of no disadvantage as we showed in a previous work that phenothiazine-5-oxide (VII) may be easily obtained from phenothiazine (I) with high yields.[5]

The experiments show that it is possible to obtain pure 3-nitro-phenothiazine-5-oxide with m.p. 278° (also with a slight decomposition) in a 65 per cent yield without recrystallization, if, when nitrating, a mixture of 23 ml glacial acetic acid and 2 ml nitric acid $D = 1.42$ for 1 g of phenothiazine-5-oxide (VII) is used. The nitrating reaction is moderate, proceeds clearly and is easy to be reproduced for any amount of substance.

It was experimentally established that it is possible to obtain 3, 7-dinitro-phenotiazine-5-oxide (VI) with melting point 306—307° (and slight decomposition) as against 309° and with approximately 50% yield (without recrystallization), if, by nitrating a mixture of 10 ml glacial acetic acid and 10 ml nitric acid $D = 1.42$ for 1 g of phenothiazine-5-oxide (VII) is used. In this case, too, it is possible to operate with any quantity of substance, the reaction being reproducible and easy to perform.

The problem of obtaining in pure state and with good yields, 3-nitro-phenothiazine-5-oxide (V) and 3,7-dinitrophenothiazine-5-oxide (VI) is, thus, solved by the direct nitration of phenothiazine-5-oxide (VII).

EXPERIMENTAL

3-Nitro-phenothiazine-5-oxide (*V*). 10 g phenothiazine-5-oxide (VII) finely triturated (a fine trituration is absolutely necessary) having m.p. 257—258° are introduced into a mixture of 230 ml glacial acetic acid and 20 ml nitric acid $D = 1.42$; under these conditions the phenothiazine-5-oxide suspension (VII) is gradually passing into solution, by stirring, and after a while a massive precipitate appears formed of yellow-orange crystals.

After three hours stay with casual stirring, the precipitate is filtered and washed on the filter with acetic acid, water and finally with alcohol; m.p. 278° (with slight decompo sition).

After recrystallisation from alcohol the melting point remains constant.

$C_{12}H_8O_3N_2S$ (260) *Calcd.*: N, 10.76.
Found: N, 10.57.

---

[5] C. Bodea and M. Răileanu, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **1**, 129 (1960).

The substance is identical with the 3-nitro-phenothiazine-5-oxide, obtained by F. Kehrmann and O. Nossenko [2]. The yield is 65 %.

By oxidating the substance with H_2O_2 in glacial acetic acid when boiling, 3-nitro-phenothiazine-5-dioxide results with melting point 346—347° (similár to that obtained by D. S. Antonov [6]) the purity of the prepared 3-nitro-phenothiazine-5-oxide (V) being thus proved.

3,7-Dinitro-phenothiazine-5-oxid-(VI). 5 g of well triturated phenothiazine-5-oxide having m.p. 257—258° is solved at room temperature and under good stirring in a mixture of 50 ml glacial acetic acid and 50 ml nitric acid, $D = 1.42$.

In a few minutes a massive deposit of yellow-orange acicular crystals occurs, before the whole initial substance should pass.

After one hour the yellow precipitate is filtered, washed with acetic acid, water and afterwards with alcohol; m.p. 306—307°, with slight decomposition.

$C_{12}H_7O_5N_3S$ (305) *Calcd.* : N, 13.77.
Found : N, 13.61.

The substance is identical with 3,7-dinitro-phenothiazine-5-oxide (VI) previously obtained by C. Bodea and M. Răileanu by the oxidation of 3,7-dinitro-phenothiazine (IV) with nitric acid. The yield is about 50 %.

After a crystallization from aniline, the substance has melting point 30°—310° (with a slight decomposition).

By oxidating with perhydrol the 3,7-dinitro-phenothiazine-5-oxide, obtained as above, 3,7-dinitro-phenothiazine-5-dioxide with melting point 375° [3] results.

---

[6] D. S. Antonov, *Bull. Inst. Chim. Acad. bulg. sciences*, **2**, 109 (1953).

Revue Roumaine de Chimie. **11**, 1427–1435 (1966)

EFFECT OF SURFACE ACTIVE AGENTS ON TURBULENT MASS TRANSFER

E. RUCKENSTEIN*

Institute of Organic Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania

Received July 25, 1966

The effect of surface active agents is examined on the basis of a model in which one considers that the turbulent flow in the vicinity of the interface consists of a succession of laminar motions, each laminar motion taking place over a short path. The action of soluble surface active agents is explained by their selective adsorption on the interface ; this leads to a gradient of the surface tension and therefore to a shear stress which opposes the motion. The effect of insoluble surface active agents is explained by considering that owing to the surface convection and surface diffusion a steady state distribution of the concentration is achieved over each path and therefore a shear stress appears opposing the motion.

INTRODUCTION

The action of soluble surface active agents on mass transfer in the case of a laminar flow has been explained [1,2] by their selective adsorption on the interface. Owing to the adsorption process a positive gradient of the surface concentration of the surface active agents (and therefore a negative gradient of the surface tension) appears along the interface in the direction of the mean flow ; this leads to a shear stress which opposes the motion. In the case of a laminar flow the effect of surface active agents plays an important part only for sufficiently small velocities. In the case of turbulent flow it is to be expected that the effect should be in some cases more important, since, owing to the continuous renewal of the liquid elements caused by turbulent fluctuations, fresh elements from the bulk of the liquid are brought into contact with the interface and the gradient of surface concentration (which in the case of laminar flow decreases rapidly with the distance) is maintained at high values (the values which it takes for short travels in the case of laminar flow). The object of the present paper is to examine on the basis of a renewal model the effect of surface active agents on the turbulent mass transfer. For illustration the absorption of a pure gas in a liquid in turbulent flow will be considered (for instance a liquid mixed with an agitator).

---

* Address for correspondence : Polytechnic Institute, str. Polizu nr. 1, Bucharest.

[1] V. G. Levich, "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice Hall, New Jersey, 1962.

[2] E. Ruckenstein, *Chem. Eng. Sci.*, **20**, 853 (1965).

The first model used for the analysis of the influence of surface active agents on turbulent mass transfer is the "surface clearing model" due to Davies [3,4]; it may be considered as a renewal model of Higbie-Danckwerts type. In order to check this model, Davies and Khan [5] have determined experimentally, by dusting powder over the interface, the number of the clearances (i.e. regions cleared of powder) per unit interface area (clearing density). These authors have observed that in the case of insoluble films, for surface pressure smaller than the critical one (of about 0.5 dyne/cm), the clearing density differs slightly from that obtained in the absence of surface active agents, only the mean area of each clearance being reduced; for values larger than the critical one the observable clearances suddenly become very infrequent. As concerns the rate of mass transfer they noted that it decreases continuously with the surface pressure, until the latter becomes of the order of 5 dyne/cm. Therefore the rate of mass transfer is not directly related to the clearing density. Davies and Khan conclude that "presumably partial clearings (with surface movements less drastic than are required for complete clearances) are occurring" for surface pressure in the range 0.5—5 dyne/cm; therefore the Higbie-Danckwerts model does not describe adequately the phenomenon.

A possible explanation of these findings seems to be the following: the clearances represent regions of the interface to which elements of the liquid are brought from the bulk. In the absence of surface active agents turbulent fluctuations bring to the interface elements of liquid from the bulk which provoke large clearances. These elements travel short paths along the interface without suffering any deformation, after which they dissolve in the bulk of the liquid. The addition of a surface active agent leads to a shear stress at the interface which by opposing the motion deforms the elements. Due to this shear stress a velocity distribution develops within each element of liquid in contact with the interface, the velocity being smaller near the interface. The flow rate of liquid flowing near the interface becomes smaller than in the preceding case and owing to this fact the mean area of each clearance becomes also smaller. For sufficiently large values of the shear stress induced by the surface active agent, the area of each clearance may become so small as to be no longer observable.

It seems therefore that a model which improves that of Davies by taking into account a velocity distribution within the elements of liquid brought into contact with the interface, may represent somewhat better the above mentioned findings. The consequences of such a model will be discussed semi-quantitatively below.

Since a theoretical approach based on what may be called classical turbulence theory has been also suggested recently,[4] this paper includes in the final part a comparison between this theory and the present one.

---

[3] J. T. Davies and G. R. A. Mayers, *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 55 (1961).

[4] J. T. Davies, "Advances in Chemical Engineering", vol. 4, Academic Press, N. Y., 1963.

[5] J. T. Davies and W. Khan, *Chem. Eng. Sci.*, **20**, 713 (1965).

PHYSICAL MODEL

The turbulence process in the vicinity of the gas-liquid interface will be represented in the following manner [6] : we divide the interface into a number of short paths of length x_0, and we consider that the turbulent fluctuations bring elements of liquid into contact with the interface at the beginning of the paths ; the elements of liquid after flowing along the interface on a path of length x_0 dissolve into the bulk of the liquid. In this model the turbulent flow in the vicinity of the interface consists of a succession of laminar motions, each one taking place over a path of length x_0. Considering that the thickness of the elements of liquid which come into contact with the interface is greater than that of the hydrodynamic and diffusion boundary layers (computed with the help of equations which are valid for a semi-infinite fluid flowing along a fluid plane interface), we may use for each path of length x_0 the equations holding for the laminar flow of a semi-infinite fluid along a plane fluid boundary. The type of laminar flow met with in the present paper has not yet been solved and owing to the very intricate boundary conditions this cannot be carried out analytically. For this reason we shall use in the following an approximate method based on equations (1) and (2) obtained by Potter [7] for a laminar flow in which the velocity at the interface is constant. For the shear stress he obtained

$$\tau_{0,x} = \rho u_0^2 \left(1 - \frac{u_i}{u_0}\right) \left(\frac{74 + 115 \dfrac{u_i}{u_0}}{630}\right)^{1/2} \left(\frac{u_0 x}{\nu}\right)^{-1/2} \tag{1}$$

and for the local mass transfer coefficient

$$\frac{k_x x}{D} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{74 + 115 \dfrac{u_i}{u_0}}{630}\right)^{1/2} \left(\frac{u_0 x}{\nu}\right)^{1/2} \tag{2}$$

The quantity β results from

$$\frac{630\ \beta^2}{74 + 115 \dfrac{u_i}{u_0}} \left\{ \frac{3}{10} \frac{u_i}{u_0} + \frac{2}{15} \left(1 - \frac{u_i}{u_0}\right) \beta \right\} = \frac{D}{\nu}. \tag{3}$$

In the case examined in the present paper the velocity u_i is not constant along the interface. Nevertheless, in the following, we shall make use in a first approximation of equations (1) and (2) for the evaluation of the average shear stress over the interval x_0 and of the transfer coefficient (defined as an average over the interval x_0), by considering the velocity u_i constant and equal to its mean value over the interval x_0.

---

[6] E. Ruckenstein, *Chem. Eng. Sci.*, **7**, 265 (1958) ; *ibid.*, **18**, 233 (1963).

[7] C. E. Potter, *Chem. Eng. Sci.*, **6**, 170 (1957).

EFFECT OF SOLUBLE SURFACE ACTIVE AGENTS

The shear stress at the liquid-gas interface takes a value different from zero owing only to the presence of the surface active agent. Hence

$$\tau_{0,x} = -\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}x} \tag{4}$$

The gradient $\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}x$ may be also written

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}x} = \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Gamma}\,\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}x} \tag{5}$$

while $\mathrm{d}\Gamma/\mathrm{d}x$ can be calculated if account is taken of the fact that the variation of the surface concentration of the surface active agent is brought about by its adsorption-desorption at the interface and by its diffusion towards the interface. For sufficiently small values of the path length x_0 the rate determining step is the adsorption-desorption process. In the case of longer paths the rate determining step is, for small values of x, the adsorption-desorption process, but subsequently, for higher values of x, it is the diffusion process that becomes the rate determining step. If the path is sufficiently long it may be considered that diffusion is the rate determining step over the whole length of the path because the initial region where adsorption-desorption plays the leading part is small as compared to the whole length of the path. Let us consider for the moment the case where x_0 is sufficiently small so that the adsorption-desorption process is the rate determining step, and let us take for the rates of adsorption and desorption the expressions proposed by Langmuir. We can then write

$$\frac{\mathrm{d}(u_i \Gamma)}{\mathrm{d}x} = \alpha\, n_0 \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right) - \alpha' \Gamma \equiv \alpha\, n_0 - \alpha'' \Gamma \tag{6}$$

where

$$\alpha'' \equiv \frac{\alpha n_0}{\Gamma_\infty} + \alpha'$$

Neglecting $\Gamma \frac{\mathrm{d}u_i}{\mathrm{d}x}$ as compared to $u_i \frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}x}$, replacing u_i with a mean value and integrating equation (6) we get

$$\Gamma = \frac{\alpha\, n_0}{\alpha''}\left(1 - \exp - \left[\frac{\alpha'' x}{u_i}\right]\right) \tag{7}$$

and hence

$$\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}x} = \frac{\alpha n_0}{u_i} \exp - \left[\frac{\alpha'' x}{u_i}\right] \tag{8}$$

Therefore

$$\tau_{0,x} = \left|\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Gamma}\right| \frac{\alpha n_0}{u_i} \exp\left\{-\left(\frac{\alpha n_0}{\Gamma_\infty u_i} + \frac{\alpha'}{u_i}\right) x\right\} \tag{9}$$

It follows from (9) that the shear stress $\tau_{0,x}$ vanishes when the concentration of the surface active agent takes either very low or very high values. There is therefore a certain value of the concentration for which $\tau_{0,x}$ takes a maximum value. In order that the mean value of u_i/u_0 may be computed with the help of equations (1) and (9) we will select as a mean value of $\tau_{0,x}$ the value which it takes when $x = \frac{x_0}{2}$ *). On the one hand we get

$$\tau_0 = \left|\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Gamma}\right| \frac{\alpha n_0}{u_i} \exp\left\{-\left(\frac{\alpha n_0}{\Gamma_\infty u_i} + \frac{\alpha'}{u_i}\right)\frac{x_0}{2}\right\} \tag{10}$$

and on the other hand

$$\tau_0 = \rho u_0^2 \left(1 - \frac{u_i}{u_0}\right)\left(\frac{74 + 115\frac{u_i}{u_0}}{630}\right)^{1/2}\left(\frac{u_0\, x_0}{2\nu}\right)^{-1/2} \tag{11}$$

Equations (10) and (11) lead to the following relation for the ratio u_i/u_0

$$\alpha \left|\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Gamma}\right| \frac{n_0}{u_0} \exp\left\{-\left(\frac{\alpha n_0}{\Gamma_\infty\, u_0} + \frac{\alpha'}{u_0}\right)\frac{u_0}{u_i}\,\frac{x_0}{2}\right\} = \rho u_0^2\left(1 - \frac{u_i}{u_0}\right)\frac{u_i}{u_0}\left(\frac{74 + 115\frac{u_i}{u_0}}{630}\right)^{1/2}\left(\frac{x_0\, u_0}{2\nu}\right)^{-1/2} \tag{12}$$

The ratio u_i/u_0 is equal to 1 when $n_0 = 0$, decreases as n_0 increases, reaches a minimum and then increases so that for sufficiently large values of n_0 ($n_0 \to \infty$) it becomes again equal to unity.

For the mass transfer coefficient defined by the equation

$$k = \frac{1}{x_0}\int_0^{x_0} k_x\, \mathrm{d}x$$

we obtain:

$$\frac{k x_0}{D} = \frac{2}{\beta}\left(\frac{74 + 115\frac{u_i}{u_0}}{630}\right)^{1/2}\left(\frac{u_0\, x_0}{\nu}\right)^{1/2} \tag{13}$$

The surface active agents can influence the mass transfer coefficient by means of the ratio u_i/u_0 and the quantities u_0 and x_0.

---

*) The selection of the mean value in the approximate treatment used here is to a large extent arbitrary. The selection made here for the mean values has been suggested by the fact that such a type of mean value retains the qualitative properties mentioned with reference to equation (9) and concerning the behaviour of $\tau_{0,x}$ as a function of n_0. A different type of mean value, such as for instance that defined by the equation $\tau_0 = \frac{1}{x_0}\int_0^{x_0} \tau_{0,x}\, \mathrm{d}x$ would not retain the mentioned qualitative properties.

Let us examine the first effect. Writing $\beta = \left(\frac{\nu}{D}\right)^{-m}$, from equation (3) there results that m is a function of u_i/u_0, m being equal to 0.50 for $u_i/u_0 = 1$ and to 0.33 for $u_i/u_0 = 0$. For this reason the exponent of the diffusion coefficient in the expression of the mass transfer coefficient is a decreasing function of u_i/u_0. Therefore if we put

$$k \propto D^p \tag{14}$$

the exponent p is a function of the surface active agent concentration.

If the elements of liquid brought to the interface by the turbulent fluctuations come from distances so remote from the interface that the influence of the shear stress induced by the surface active agents is small at that distance, the velocity u_0 does not depend on the concentration n_0. Also, if the renewal is determined by a convective motion taking place at a distance at which the mentioned influence is small, the path of length x_0 is not affected by n_0. In this case the influence of surface active agents on the rate of mass transfer manifests itself only by means of the velocity u_i. Even if the above condition is not entirely fulfilled it is clear that the main influence of the surface active agents appears via the velocity u_i.

Since for the time being it is not possible to obtain for the case considered here theoretical information concerning u_0 and x_0, we shall examine in the following only the limiting case in which these quantities are considered independent of n_0. In this case the dependence of k on n_0 is given by equation (14).

Equations (13), (3) and (12) lead in this case to the conclusion that the transfer coefficient decreases at first with the concentration of surface active agents, reaches a minimum for a certain value of the concentration after which it increases again. Therefore the exponent p (see equation (14)) is equal to 0.5 for sufficiently small or sufficiently large values of n_0, while for intermediate values of n_0 it has a larger value. It should be mentioned that the experimental results of Ternovskaya and Belopolsky [8] obtained for the case of absorption in a falling liquid film lead to a minimum for the mass transfer coefficient. A quantitative comparison cannot be however effected since information referring to some parameters is not available. Besides, the approximations introduced in the calculation result in a rather qualitative validity of the above established equations.

EFFECT OF INSOLUBLE SURFACE ACTIVE AGENTS

In the case of an insoluble surface active agent we will assume that on each path of length x_0 a steady state distribution of surface active agent is achieved. The flux of surface active agent due to convection and having the direction of motion, is therefore equal to the surface diffusion flux which has the opposite direction. Hence

---

[8] A. N. TERNOVSKAYA and A. P. BELOPOLSKY, *Zhur. fiz. Khim.*, **24**, 43 (1950).

$$u_i \, \Gamma = D_s \frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}x} \tag{15}$$

Denoting by Γ_0 the value of Γ at the beginning of each interval and replacing u_i by its mean value over x_0, we obtain by integrating equation (15)

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left(\frac{u_i}{D_s} x\right) \cdot \tag{16}$$

What is known however is the mean concentration Γ_1

$$\Gamma_1 = \frac{1}{x_0}\int_0^{x_0} \Gamma \, \mathrm{d}x = \frac{\Gamma_0 D_s}{x_0 \, u_i}\left(\exp\left[\frac{u_i}{D_s} x_0\right] - 1\right) \tag{17}$$

Eliminating Γ_0 from equations (16) and (17) we obtain

$$\Gamma = \frac{\Gamma_1 \, x_0 \, u_i}{D_s} \frac{\exp\left(\frac{u_i}{D_s} x\right)}{\exp\left(\frac{u_i}{D_s} x_0\right) - 1} \tag{18}$$

Hence, for $\mathrm{d}\Gamma/\mathrm{d}x$ we have

$$\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}x} = \Gamma_1 \, x_0 \frac{u_i^2}{D_s^2} \frac{\exp\left(\frac{u_i}{D_s} x\right)}{\exp\left(\frac{u_i}{D_s} x_0\right) - 1}$$

while for

$$\overline{\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}x}} \equiv \frac{1}{x_0}\int_0^{x_0} \frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x$$

we get

$$\overline{\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}x}} = \Gamma_1 \frac{u_i}{D_s} \tag{19}$$

The mean value of u_i/u_0 is evaluated by equating the mean values of $\tau_{0,x}$ defined by $\tau_0 = \frac{1}{x_0}\int_0^{x_0} \tau_{0,x}\,\mathrm{d}x$, obtained from equations (1) and (4)

$$\left|\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Gamma}\right| \frac{\Gamma_1 \, u_i}{D_s \, u_0} = 2\,\rho u_0 \left(1 - \frac{u_i}{u_0}\right)\left(\frac{74 + 115\,\frac{u_i}{u_0}}{630}\right)^{1/2} \left(\frac{u_0 \, x_0}{\nu}\right)^{-1/2} \tag{20}$$

Equation (20) may be written in a more convenient form :

$$\frac{u_i}{u_0} = \frac{2\,\rho u_0 \left(\dfrac{74 + 115\,\dfrac{u_i}{u_0}}{630} \right)^{1/2} \left(\dfrac{u_0\,x_0}{\nu} \right)^{-1/2}}{\dfrac{\Gamma_1}{D_s} \left| \dfrac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Gamma} \right| + 2\,\rho\,u_0 \left(\dfrac{74 + 115\,\dfrac{u_i}{u_0}}{630} \right)^{1/2} \left(\dfrac{u_0\,x_0}{\nu} \right)^{-1/2}} \tag{20'}$$

For very small values of the surface concentration we have $u_i/u_0 = 1$, while for sufficiently large values $\dfrac{u_i}{u_0} \approx 0$.

If

$$\frac{\Gamma_1}{D_s} \left| \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Gamma} \right| \ll 2\,\rho u_0 \left(\frac{74 + 115\,\dfrac{u_i}{u_0}}{630} \right)^{1/2} \left(\frac{u_0\,x_0}{\nu} \right)^{-1/2}$$

then $\dfrac{u_i}{u_0} \approx 1$ and equation (13) becomes

$$k = 1.13 \left(\frac{D u_0}{x_0} \right)^{1/2} \tag{21}$$

When

$$\frac{\Gamma_1}{D_s} \left| \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Gamma} \right| \gg 2\rho u_0 \left(\frac{74 + 115\,\dfrac{u_i}{u_0}}{630} \right)^{1/2} \left(\frac{u_0\,x_0}{\nu} \right)^{-1/2}$$

then $u_i/u_0 \approx 0$ and the transfer coefficient is given by the equation

$$k = 0.68\,D \left(\frac{u_0}{\nu x_0} \right)^{1/2} \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/3} \tag{22}$$

Let us suppose that u_0 and x_0 are not affected by the presence of surface active substances. The decrease of the transfer coefficient as the surface concentration increases is determined in that case by the decrease of the ratio u_i/u_0. Davies *et al.*[9] have found experimentally that the transfer coefficient decreases as the concentration of the surface active agent increases and that the exponent of the diffusion coefficient increases with the concentration of the surface active agent. These conclusions are in agreement with those obtained above.

COMPARISON WITH THE THEORY OF DAVIES

Davies[4] has treated the problem by extending an equation proposed by Levich[1] for the mass transfer coefficient in the vicinity of a fluid boundary. According to the theory of Levich the turbulent diffusion coefficient is zero at the interface owing to the damping effect of the surface tension. Some assumptions concerning this last coefficient lead him to the equation

---

[9] J. T. Davies, A. A. Kilner and G. A. Ratclif, *Chem. Eng. Sci.*, **19**, 583 (1964).

$$k \propto D^{1/2} u_i^{3/2} \left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^{-1/2} \tag{23}$$

Davies supposes that in the presence of surface active agents the damping is due not only to the surface tension, but also to the surface pressure and suggests a combination of both quantities which replacing σ in equation (23) yields an equation for the mass transfer coefficient in the presence of a surface active agent.

It may be shown [10] that equation (23) may be also deduced starting from a renewal model of Higbie - Danckwerts type. Davies' approach is therefore equivalent to a renewal model of Higbie - Danckwerts type. The influence of surface active agents is taken into account by Davies via the renewal frequency. This treatment neglects the influence of surface active agents via the velocity distribution; as shown above such an influence must be considered. However, Davies' theory suggests a combination between surface tension and surface pressure which represents probably one of the quantities which determine the value of x_0 (supposed in the present treatment independent of n_0) and perhaps a synthesis between the two approaches would provide more complete quantitative information about the effect of surface active agents on turbulent mass transfer.

NOTATION

D — diffusion coefficient
D_s — surface diffusion coefficient
k_x — local mass transfer coefficient
k — mass transfer coefficient defined as an average over the interval x_0.
m — exponent
n_0 — concentration of the surface active agent in the bulk of the liquid
p — exponent
u_0 — velocity in the element of liquid at the beginning of a path of length x_0
u_i — velocity at the interface
x — distance along the interface measured from the beginning of an interval
x_0 — the length of an interval
$\alpha, \alpha', \alpha''$ — constants in equation (6)
β — quantity given by equation (3)
Γ — surface concentration of the surface active agent
Γ_0 — value of Γ for $x = 0$
Γ_1 — average value of Γ
ν — kinematic viscosity
ρ — liquid density
σ — surface tension
$\tau_{0,x}$ — local value of the shear stress
τ_0 — average value of $\tau_{0,x}$ over the interval x_0

[10] E. Ruckenstein, *Internat. J. Heat Mass Transfer*, **9**, 441 (1966).

Revue Roumaine de Chimie **11**, 1427–1435 (1966)

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1437 – 1442 (1966)

LE DOSAGE PHOTOMÉTRIQUE DE L'ANILINE DANS LA PRÉSENCE DE SES DÉRIVÉS N-SUBSTITUÉS

F. M. ALBERT, V. CIMPU et M. VĂLEANU

Laboratoire de Chimie générale de l'Institut Polytechnique «Gheorghe Gheorghiu-Dej»,
str. Polizu nº 1, Bucarest

Reçu le 7 mai 1966

On propose une méthode photométrique pour la détermination de l'aniline, basée sur la réaction avec le furfurol, en présence de l'acide tartrique. On peut doser des quantités d'aniline contenues entre 46,5—465 μg. La réaction de couleur est spécifique et elle n'est pas donnée par les anilines N-substituées. En mélange avec ces dernières, l'aniline peut être déterminée jusqu'aux rapports (en moles) : amine primaire : amine secondaire = 1 : 2 ; amine primaire : amine tertiaire 1 : 30 et amine primaire : amine secondaire : amine tertiaire 1 : 2 : 30.

Parmi les méthodes indiquées dans la littérature pour la détermination de l'aniline, on remarque le dosage sous forme de combinaison complexe du cuivre avec l'aniline dans la présence de l'ion sulfocyan [1] et une méthode colorimétrique fondée sur l'oxydation avec le chlorure de chaux [2] qui permet la détermination de l'aniline en présence des aminoacides.

Dans les travaux antérieurs, [3, 4] nous avons institué une méthode qui permet le dosage de la diméthylaniline et de la diéthylaniline en présence des amines primaires et secondaires.

A la suite de ces travaux, nous présentons les résultats de nos essais pour la détermination de l'aniline en présence des amines secondaires et tertiaires correspondantes.

On posait le problème, durant la première étape des recherches, de trouver un réactif spécifique pour l'aniline, qui ne réactionne pas avec ses dérivés N-substitués.

Les essais avec certains oxydants (anhydride chromique, chlorure ferrique, chlorure d'étain, *p*-benzoquinone), avec des phénols (résorcine, pyrogallol, hydroquinone) et avec toute une série d'aldéhydes (aldéhyde benzoïque, salicylique, anisique, glucose, saccharose, etc.), en vue d'obtenir des bases Schiff colorées, ont été infructueux. Les essais ont été effectués sur l'aniline (A), la méthylaniline (M A), l'éthylaniline (D E A).

---

[1] G. Spacu, *Bul. Soc. Şti. Cluj*, **1**, 288 (1922) ; *Z. analyt. Chem.*, **110**, 25 (1937).

[2] Michell et F. Schierhilt, *Chem. Ber.*, **85**, 1089 (1952).

[3] G. Popa, El. Rădulescu-Grigore et F. M. Albert, *Z. analyt. Chem.*, **193**, 324 (1963).

[4] G. Popa, F. M. Albert et El. Rădulescu-Grigore, *Z. analyt. Chem.*, **207**, 346 (1965).

Les oxydants et les phénols donnent dans certaines conditions des réactions de couleur avec toutes ces amines, pendant que les aldéhydes ne réactionnent pas visiblement dans nos conditions de travail (solutions diluées des amines examinées).

Parmi les aldéhydes examinés, un seul, le furfurol a retenu notre attention. Dans une solution alcoolique en milieu faible acide, le furfurol entre en réaction avec l'aniline et mène à une coloration rouge : la réaction n'est pas donnée par les amines secondaires et tertiaires.

D. A. Isăcescu et S. Biller [5] utilisent cette réaction pour déterminer le furfurol. Les auteurs ajoutent à l'épreuve de furfurol un excès d'aniline en présence de l'acide chlorhydrique.

En examinant plus attentivement cette réaction nous avons constaté que, pour la détermination inverse de l'aniline avec le furfurol, la réaction n'est pas sensible. La sensibilité de la réaction dépend, en grande mesure, de la nature de l'acide et du dissolvant.

Nous avons fait des essais avec les acides : chlorhydrique, sulfurique, azotique, phosphorique, acétique, lactique, tartrique, citrique, benzoïque, salicylique et gallique. La sensibilité est réduite en présence des acides minéraux et plus accentuée en présence des acides organiques. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les acides tartrique et salicylique.

Les dissolvants utilisés (l'acidulation étant faite avec les acides tartrique ou salicylique) ont été les alcools méthylique, éthylique, propylique, butylique, *i*-butylique, l'éthylèneglycol, la glycérine, le cyclohexanol, l'acétone, le cyclohexanone, le phénol, le nitrobenzène, le benzène, le toluène, le xylène et l'eau. On obtient une coloration rouge intense, seulement dans des solutions de méthanol et éthanol ; ce dernier ne se dissout pas dans l'eau et dans les solutions de dissolvants organiques non polaires et il est moins intense dans les autres dissolvants.

Toutes nos déterminations ont été effectuées dans des solutions aqueuses-éthanoliques et dans la présence de l'acide tartrique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. L'appareillage

— Photomètre Pulfrich de fabrication C. Zeiss, Iéna ;

— pH - mètre M V H.

2. Les réactifs

— Des solutions éthanoliques, 0,01 m d'aniline, de méthylaniline et d'éthylaniline ;

— des solutions éthanoliques, 0,1 m de furfurol, diméthylaniline et diéthylaniline ;

— solution aqueuse, 1 m d'acide tartrique.

3. L'établissement des conditions optima pour la détermination de l'aniline

a. La quantité nécessaire de furfurol pour 1 ml solution d'aniline, 0,01 m (0,9312 mg/ml) ressort des données du tableau 1. On observe qu'il suffit 0,1 ml furfurol 0,1 m.

b. La quantité nécessaire d'acide tartrique (0,1 ml/1 m) ressort des données du tableau 2.

---

[5] D. A. Isăcescu et S. Biller, *Studii și Cercetări Chim. Acad.*, **6**, 247, 255, 417 (1958) ; **8**, 17 (1960).

c. L'établissement de la courbe de couleur pour la détermination du domaine du spectre où l'extinction est maximum a conduit aux résultats de la figure 1. Les extinctions maxima se trouvent, environ, à la longueur d'onde de 533 nm.

Tableau 1

L'établissement de la quantité de furfurol

Aniline 0,01 m (ml)	Furfurol 0,1 m (ml)	Extinction (λ≈533 m)
1	0,02	0,13
1	0,10	0,20
1	0,50	0,20

Tableau 2

La quantité nécessaire d'acide tartrique

Aniline 0,01 m (ml)	Furfurol 0,1 m (ml)	Acide tartrique 1 m (ml)	Extinction (λ ≈ 533 nn)
1	0,1	0,05	0,12
1	0,1	0,10	0,20
1	0,1	0,50	0,20

Tableau 3

L'influence du temps sur l'absorption avant la dilution

Temps (min)	Extinction (λ ≈ 533 nm)
10	0,10
20	0,11
30	0,20
45	0,22
60	0,40
48 × 60	0,45

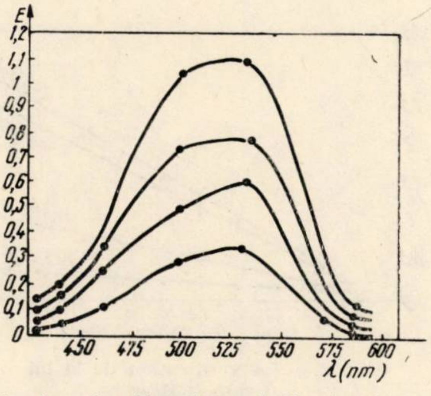


Fig. 1. — La dépendance de l'extinction de la longueur d'onde.

d. L'influence du temps sur l'absorption de la lumière. Les données expérimentales montrent qu'après le mélange des réactifs l'extinction augmente continuellement (tableau 3) mais l'extinction reste constante au moins 60 min. après avoir complété la solution à la marque dans un ballon jaugé, indifféremment du temps de repos avant la dilution (tableau 4). Toutes les valeurs inscrites dans le tableau 4 sont obtenues avec des mélanges formés par 1 ml aniline 0,01 m, 0,1 ml furfurol 0,1 m et 0,1 ml acide tartrique 1 m, qui sont apportés à la marque après un repos de 30 min. La détermination s'effectue dans la cuve de 0,5 cm, à une longueur d'onde d'environ 533 nm.

e. L'acidité déterminée par l'acide tartrique ne modifie pas l'extinction entre pH = 4...6. Les acides minéraux détruisent la couleur, même dans ces limites de pH (tableau 5).

Tableau 4

L'influence du temps sur l'absorption après la dilution

Temps (min)	Extinction (λ ≈ 533 nm)
0	0,20
15	0,20
30	0,19
45	0,19
60	0,20

Tableau 5

L'établissement des conditions du pH

Aniline 0,01 m (ml)	Acide tartrique		pH	Extinction (λ ≈ 533 nm)
	conc	ml		
1	0,1 m	0,5	4,37	0,20
1	0,5 m	0,5	5,20	0,20
1	1,0 m	0,5	6,18	0,20

4. La vérification de la loi Lambert-Beer

La loi est respectée pour des quantités d'aniline de 46,5—465 μg/ml (figure 2).

5. La détermination de l'aniline en présence d'une amine primaire ou secondaire

La méthyl- et la diméthylaniline, l'éthyl- et la diéthylaniline, prises séparément, mêlées avec du furfurol et de l'acide tartrique, n'absorbent pas visiblement la lumière dans les conditions établies. Les extinctions très petites (0,02), mesurées pour ces amines, peuvent être attribuées aux erreurs expérimentales.

Les déterminations effectuées pour les mélanges de A—MA, A—EA, A—DMA et A—DEA sont inscrites dans les tableaux 6, 7, 8 et 9. On constate que les amines secondaires, dans les quantités qui dépassent 2—3 millimoles à 1 millimole aniline, intensifient la couleur, tandis que des quantités dépassant 30 millimoles amine tertiaire à un millimole aniline réduisent l'intensité de la couleur.

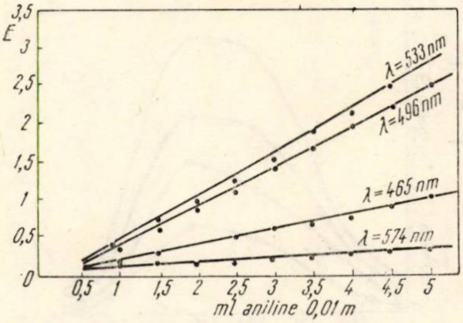


Fig. 2. — La vérification de la loi Lambert-Beer.

Il en résulte donc, que l'aniline peut être déterminée en présence des autres amines jusqu'aux rapports (en moles) A : MA=1 : 2 ; A : EA=1 : 3 ; A : DMA=1 : 30 et A : DEA=1 : 30.

6. La détermination de l'aniline en mélange avec les amines secondaires et tertiaires.

Les résultats des déterminations pour les mélanges A—MA—DMA et A—EA—DEA sont inscrits dans les tableaux 10 et 11. On peut conclure que l'aniline peut être déterminée dans ces mélanges si l'on ne dépasse pas les rapports (en moles)

A : MA : DMA = 1 : 2 : 30 et A : EA : DEA = 1 : 3 : 30.

Tableau 6

Mélange A – MA

Aniline 0,01 m (ml)	Méthylaniline 0,01 m (ml)	Extinction ($\lambda \approx 533$ nm)
1	0	0,20
1	1	0,20
1	2	0,20
1	3	0,36

Tableau 7

Mélange A – EA

Aniline 0,01 m (ml)	Éthylaniline 0,01 m (ml)	Extinction ($\lambda \approx 533$ nm)
1	0	0,20
1	1	0,20
1	2	0,20
1	3	0,21
1	4	0,32

Tableau 8

Mélange A – DMA

Aniline 0,01 m (ml)	Diméthylaniline 0,1 m (ml)	Extinction ($\lambda \approx 533$ nm)
1	0	0,20
1	1	0,20
1	2	0,19
1	3	0,20
1	5	0,08

Tableau 9

Mélange A – DMA

Aniline 0,01 m (ml)	Diéthylaniline 0,1 m (ml)	Extinction ($\lambda \simeq 533$ nm)
1	0	0,20
1	1	0,20
1	3	0,20
1	5	0,15

Tableau 10

Mélange A – MA – DMA

Aniline 0,01m (ml)	Méthylaniline 0,01 m (ml)	Diméthylaniline 0,1 m (ml)	Extinction ($\lambda \simeq 533$ nm)
1	0	0	0,20
1	1	0	0,20
1	1	1	0,20
1	1	3	0,20
1	2	3	0,21
1	3	3	0,18
1	3	5	0,15

En tenant compte de l'effet de l'accroissement de l'extinction en présence des amines secondaires et de l'effet de la diminution de l'extinction, en présence des amines tertiaires, on a fait des déterminations en vue de compenser les deux effets. Les résultats n'ont pas été concluants, et n'ont pas contribué à l'augmentation de la sensibilité de la méthode du dosage de l'aniline, en présence des autres amines.

Tableau 11

Mélange A – EA – DEA

Aniline 0,01 m (ml)	Éthylaniline 0,01 m (ml)	Diéthylaniline 0,1 m (ml)	Extinction (λ ≈ 533 nm)
1	0	0	0,20
1	1	0	0,20
1	1	1	0,20
1	2	1	0,20
1	3	1	0,20
1	3	2	0,20
1	2	3	0,20
1	3	3	0,17
1	3	4	0,15

7. La manière de travail

Dans un ballon jaugé de 10 ml on introduit des quantités variables d'aniline (46–465 μg), 0,5 ml solution 0,1 m de furfurol et 0,5 ml solution 1 m d'acide tartrique. On le laisse en repos 30 min., on apporte à la marque avec de l'alcool éthylique et on mesure par le photomètre à λ ≈ 533 mm.

L'épreuve étalon contient tous les réactifs, excepté l'aniline.

La détermination de l'aniline en mélange avec les autres amines se fait d'une manière semblable.

CONCLUSIONS

On propose une méthode photométrique pour la détermination de l'aniline, basée sur la réaction avec le furfurol en présence de l'acide tartrique.

L'aniline peut être dosée en quantité de 46,5–465 μg.

Les rapports (en moles) où l'aniline peut être déterminée en présence de la méthyl- et de la diméthylaniline, ainsi que de l'éthyl- et de la diéthylaniline sont :

$$A : EA = 1 : 3 ; A : DMA = 1 : 30 ; A : DEA = 1 : 30$$

$$A : MA : DMA = 1 : 2 : 30 \text{ et } A : EA : DEA = 1 : 3 : 30.$$

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1443–1448 (1966)

LA DÉTERMINATION INDIRECTE VOLUMÉTRIQUE DE CERTAINES AMINES AROMATIQUES

F. M. ALBERT, V. CIMPU, M. VĂLEANU et EL. RĂDULESCU-JERCAN

Laboratoire de Chimie générale de l'Institut Polytechnique «Gheorghe Gheorghiu-Dej», str. Polizu n° 1, Bucarest et Laboratoire de Chimie Analytique de l'Université de Bucarest, Spl. Independenței, n° 89, Bucarest

Reçu le 7 mai 1966

Dans le présent travail on propose une méthode indirecte volumétrique pour la détermination des suivantes amines aromatiques : *o*-, *m*- et *p*-toluidines, les acides *o*-, *m*- et *p*-aminobenzoïques, *o*- et *m*-aminophénols et l'acide sulfanilique. La méthode est fondée sur l'oxydation des amines par le chlorite de sodium, et la titration du réactif en excès. On a établi les conditions favorables de travail : intervalle de temps nécessaire pour une réaction quantitative et les limites de concentrations des amines.

Les dosages volumétriques des amines, cités dans la littérature de spécialité sont fondés sur différentes réactions : neutralisation,[1] formation des sels,[2] ou bien d'autres différentes réactions qui permettent leur détermination indirecte.[3-7]

Dans le présent travail, on propose une nouvelle méthode pour le dosage quantitatif des suivantes amines aromatiques : *o*-, *m*- et *p*-toluidines, *o*- et *m*-aminophénols, les acides *o*-, *m*- et *p*-aminobenzoïques et l'acide sulfanilique.

Le principe de la méthode est basé sur l'action oxydante du chlorite de sodium sur les amines. L'oxydation peut conduire soit à la formation des composés colorés, ce qui permet leur détermination spectrophotométrique, soit à des transformations plus profondes, lorsque le colorant est détruit, d'où l'élaboration de la méthode indirecte volumétrique.

Dans un travail antérieur on a effectué le dosage indirecte volumétrique de l'aniline, de la méthylaniline et de l'éthylaniline.[8]

---

[1] M. Gullerson et T. S. Ma, *Mikrochim Acta*, **1960**, *1*.

[2] B. Budesinsky et J. Körbl, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **23**, 76 (1960).

[3] Th. Eckert, *Arch. Pharm. Ber. dtsch. pharm. Ges.*, **292**/64, 320 (1959).

[4] F. E. Critchfield et J. B. Johnson, *Analyt. Chem.*, **29**, 1174 (1954).

[5] F. E. Critchfield et J. B. Johnson, *Analyt. Chem.*, **28**, 430 (1956).

[6] F. E. Critchfield et J. B. Johnson, *Analyt. Chem.*, **28**, 436 (1956).

[7] G. Spacu, *Bul. Soc. Sci. Cluj*, **1**, 288 (1922); *Z. analyt. Chem.*, **110**, 25 (1937).

[8] Gr. Popa, F. M. Albert et E. Grigore, *Z. analyt. Chem.*, **199**, 210 (1964).

Cette méthode est réalisée par l'addition d'un excès du réactif à la solution de l'amine acidulée par l'acide chlorhydrique et le titrage de l'excès à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium, après avoir mis en liberté une quantité équivalente d'iode de l'iodure de potassium.

Dans les conditions présentées, les amines mentionnées subissent l'action du chlorite de sodium d'une manière proportionnelle à la concentration de la substance. Outre ces amines on a également étudié les nitroanilines, le *p*-aminophénol et la benzidine. On a remarqué que ces amines ne peuvent pas être déterminées d'après la méthode proposée, tous les essais ayant montré l'impossibilité d'obtenir des résultats concluants. Les nitroanilines sont complètement inertes à l'action du chlorite de sodium, pendant que le *p*-aminophénol et la benzidine n'ont pas donné des réactions quantitatives.

Parmi les paramètres qui doivent être considérés pour la détermination des amines aromatiques, par la méthode que nous avons instituée, la concentration de l'amine a une importance particulière, le dosage étant possible entre certaines limites mentionnées dans la partie expérimentale. On a également étudié le temps nécessaire à l'accomplissement d'une réaction quantitative et à l'obtention des valeurs reproductibles. Ce temps varie entre 10—15 min. Des erreurs peuvent survenir dans la partie expérimentale, dues tant au dégagement du chlore, qui a lieu même dans des solutions étendues, qu'à la préparation de la solution du chlorite de sodium, à cause de ses impuretés et de son contenu variable en eau.

Tableau

o-, m-, p-

Nº	Quantité d'amines		NaClO$_2$ 0,1 *n* ml	Na$_2$S$_2$O$_3$ 0,1*n* ml Témoin	*o*-Toluidine			
					Na$_2$S$_2$O$_3$ 0,1*n* ml Échantillon	Amine trouvée mg	Différence	
	ml	mg					mg	%
1	1	2,68	20	18,30	17,30	2,68	0,00	0,0
2	2	5,36	20	18,30	16,29	5,37	+0,01	+0,2
3	3	8,04	20	18,30	15,30	8,01	−0,03	−0,4
4	4	10,72	20	18,30	14,28	10,74	+0,02	+0,2
5	5	13,40	20	18,30	13,27	13,44	+0,04	+0,2
6	6	16,08	20	18,30	12,27	16,11	+0,03	+0,2
7	7	18,76	20	18,30	11,27	18,78	+0,02	+0,1
8	8	21,44	20	18,30	10,28	21,42	−0,02	−0,1
9	9	24,12	20	18,30	9,26	24,15	+0,03	+0,1
10	10	26,80	20	18,30	8,26	26,80	0,00	0,0

C'est pourquoi on recommande l'utilisation d'un échantillon témoin et la détermination d'un facteur de l'amine à doser, sur des échantillons connus, dans les mêmes conditions de travail. La préparation de la solution du chlorite de sodium s'impose quelque temps avant son utilisation, à fin qu'une concentration constante puisse s'établir. Le titre peut être déterminé avec exactitude à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium 0,1 *n* après avoir acidulé avec l'acide chlorhydrique et après l'addition de l'iodure de potassium. La concentration ainsi déterminée peut être maintenue longtemps.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

On a travaillé avec les solutions d'amines préparées directement par le pesage dans des ballons jaugés, et leur dissolution dans l'acide chlorhydrique étendu. Les échantillons ont été pris à l'aide de micropipettes et ont été introduits dans des flacons Erlenmayer ayant des bouchons rodés. On y ajoute après, un excès (volume mesuré) de chlorite de sodium dans les deux flacons où se trouvent l'échantillon et l'échantillon témoin. Après l'addition de l'eau distillée, on y ajoute de l'acide chlorhydrique 20 %, en proportion d'un volume acide pour deux volumes de solution ; on agite et on laisse en repos un temps bien déterminé pour chaque amine (*o*-, *p*- toluidines et l'acide sulfanilique — 15 min ; *m*-toluidine, *o*-, *m*-aminophénols et les acides *o*-, *m*-, et *p*-aminobenzoïques — 10 min). Après cet intervalle, on ajoute une solution d'iodure de potassium 10 % en excès, on agite et on titre avec la solution de thiosulfate de

1

Toluidines

$T_{\text{-amine}} = 2{,}687$ mg/ml
$F_{o\text{-toluidine}} = 26{,}85$
$F_{m\text{-toluidine}} = 45{,}00$
$F_{p\text{-toluidine}} = 27{,}00$

m-Toluidine				*p*-Toluidine			
$Na_2S_2O_3$ 0,1*n* ml Échantillon	Amine trouvée mg	Différence		$Na_2S_2O_3$ 0,1*n* ml Échantillon	Amine trouvée mg	Différence	
		mg	%			mg	%
17,70	2,68	0,00	0,0	17,30	2,68	0,00	0,0
17,10	5,37	+0,01	+0,1	16,30	5,37	+0,01	+0,1
16,49	8,00	−0,04	−0,5	15,32	8,00	−0,04	−0,5
15,90	10,75	+0,03	+0,3	14,30	10,74	−0,02	−0,2
15,29	13,47	+0,07	+0,5	13,32	13,38	−0,02	−0,1
14,70	16,12	+0,04	+0,3	12,30	16,12	+0,04	+0,3
14,11	18,72	−0,04	−0,2	11,35	18,67	−0,09	−0,4
13,52	21,40	−0,04	−0,2	10,35	21,35	−0,09	−0,4
12,90	24,18	+0,06	+0,2	9,32	24,12	0,00	0,0
12,33	26,73	−0,07	−0,3	8,30	26,86	+0,06	+0,2

Tableau 2

o-, m- Aminophénols

$T_{\text{amine}} = 2{,}728$ mg/ml ;
$F_{o\text{-aminophénol}} = 17{,}13$;
$F_{m\text{-aminophénol}} = 12{,}29$.

Nº	Quantité d'amines		*o*-Aminophénol						*m*-Aminophénol					
	ml	mg	$NaClO_2$ 0,1 *n* ml	$Na_2S_2O_3$ 0,1 *n* ml		Amine trouvée mg	Différence		$NaClO_2$ 0,1 *n* ml	$Na_2S_2O_3$ 0,1*n* ml		Amine trouvée mg	Différence	
				Témoin	Échantillon		mg	%		Témoin	Échantillon		mg	%
1	1	2,72	25	23,00	21,40	2,72	0,00	0,0	30	27,45	25,22	2,72	0,00	0,0
2	2	5,44	25	23,00	19,82	5,45	+0,01	+0,2	30	27,45	23,00	5,44	0,00	0,0
3	3	8,16	25	23,00	18,20	8,18	+0,02	+0,2	30	27,45	20,75	8,19	+0,03	+0,4
4	4	10,88	25	23,00	16,64	10,82	−0,06	−0,7	30	27,45	18,55	10,84	−0,04	−0,4
5	5	13,60	25	23,00	15,05	13,53	−0,07	−0,5	30	27,45	16,30	13,63	+0,03	+0,2
6	6	16,32	25	23,00	13,42	16,30	−0,02	−0,1	30	27,45	14,10	16,32	0,00	0,0
7	7	19,04	25	23,00	18,80	18,99	−0,05	−0,2	30	27,45	11,84	19,06	+0,02	+0,1
8	8	21,76	25	23,00	10,25	21,69	−0,07	−0,3	30	27,45	9,62	21,80	+0,04	+0,2
9	9	24,48	25	23,00	8,58	24,54	−0,06	+0,3	30	27,45	7,45	24,42	−0,06	−0,0
10	10	27,20	25	23,00	7,05	27,14	−0,06	−0,2	30	27,45	5,22	27,18	−0,02	0,3

Tableau

Acides o-, m-,p-

Nº	Quantité d'amines		Acide *o*-aminobenzoïque						Acide		
	ml	mg	$NaClO_2$ 0,1 *n* ml	$Na_2S_2O_3$ 0,1 *n* ml		Amine trouvée mg	Différence		$NaClO_2$ 0,1 *n* ml	$Na_2S_2O_3$ 0,1*n* ml	
				Témoin	Échantillon		mg	%		Témoin	Échantillon
1	1	3,42	30	27,45	25,25	3,41	−0,01	−0,3	20	18,30	16,60
2	2	6,85	30	27,45	23,05	6,83	−0,02	−0,3	20	18,30	14,90
3	3	10,28	30	27,45	20,85	10,25	−0,03	−0,3	20	18,30	13,25
4	4	13,71	30	27,45	18,67	13,64	−0,07	−0,5	20	18,30	11,55
5	5	17,14	30	27,45	16,45	17,10	−0,04	−0,2	20	18,30	9,80
6	6	20,56	30	27,45	14,28	20,47	−0,09	−0,4	20	18,30	8,15
7	7	23,99	30	27,45	12,05	23,90	−0,09	−0,4			
8	8	27,42	30	27,45	9,80	27,42	0,00	0,0			
9	9	30,85	30	27,45	7,60	30,84	−0,01	0,0			
10	10	34,28	30	27,45	5,34	34,36	+0,08	+0,3			

sodium de concentration connue. Peu avant le point d'équivalence, on ajoute l'amidon (1 %). En général il n'y a pas de difficultés de travail en ce qui concerne le changement de couleur au point d'équivalence, les solutions étant incolores ou faiblement jaunes. Les solutions des aminophénols font exception parce qu'elles passent par différentes couleurs, plus intenses si la concentration des substances augmente, ce qui rend l'observation un peu plus difficile pendant le titrage.

Les limites de concentration entre lesquelles on a travaillé sont présentées dans les tableaux où l'on inscrit les résultats. On recommande notamment pour l'acide *m*-aminobenzoïque et l'acide sulfanilique de respecter rigoureusement les limites indiquées.

On calcule la quantité d'amine d'après la relation :

$$\text{mg amine} = (V - V')\,NF$$

V = ml solution $Na_2S_2O_3$ 0,1 *n* pour le titrage de l'échantillon ;

V' = ml solution $Na_2S_2O_3$ 0,1 *n* pour le titrage de l'échantillon témoin ;

N = normalité exacte de la solution de thiosulfate de sodium ;

F = facteur de l'amine.

On a travaillé avec une solution de $Na_2S_2O_3$ ayant la concentration 0,02470 g/ml (f = = 0,9951).

Pour les résultats expérimentaux voir les tableaux du présent travail.

Nous sommes en mesure d'espérer que cette méthode, grâce aux résultats satisfaisants et concordants, et à la rapidité de son exécution, trouvera une application dans l'analyse organique.

3

aminobenzoïques

T-$_{\text{amine}}$ = 3,428 mg/ml ;
F-$_{\text{acide } o\text{-aminobenzoïque}}$ = 15,62 ;
F-$_{\text{acide } m\text{-aminobenzoïque}}$ = 20,30 ;
F-$_{\text{acide } p\text{-aminobenzoïque}}$ = 21,50.

aminobenzoïque			Acide *p*-aminobenzoïque					
Amine trouvée mg	Différence		$NaClO_2$ 0,1 *n* ml	$Na_2S_2O_3$ 0,1 *n* ml		Amine trouvée mg	Différence	
	mg	%		Témoin	Échantillon		mg	%
3,43	+0,01	+0,3	25	23,00	21,40	3,42	0,00	0,0
6,86	+0,01	+0,3	25	23,00	19,80	6,84	−0,01	−0,3
10,20	−0,08	−0,7	25	23,00	18,18	10,31	+0,03	+0,3
13,65	−0,06	−0,4	25	23,00	16,55	13,79	+0,08	+0,5
17,17	+0,03	+0,2	25	23,00	15,00	17,11	−0,03	−0,2
20,50	−0,06	−0,3	25	23,00	13,40	20,53	−0,03	−0,2
			25	23,00	11,75	24,06	+0,07	+0,3
			25	23,00	10,15	27,49	+0,07	+0,2
			25	23,00	8,60	30,90	+0,05	+0,2
			25	23,00	6,95	34.33	+0,05	+0,1

Tableau 4

Acide sulfanilique

T, + amine = 4,325 mg/ml;
F-acide sulfanilique = 39,50.

N°	Quantité d'amines		$NaClO_2$ 0,1 ml	$Na_2S_2O_3$ 0,1 *n* ml		Amine trouvée mg	Différence	
	ml	mg		Témoin	Échantillon		mg	%
1	0,5	2,16	15	13,70	13,15	2,16	0,00	0,0
2	1	4,32	15	13,70	12,60	4,32	0,00	0,0
3	1,5	6,48	15	13,70	12,05	6,48	0,00	0,0
4	2	8,64	15	13,70	11,50	8,65	− 0,01	− 0,1
5	3	12,97	15	13,70	10,40	13,00	+0,03	+0,2
6	4	17,30	15	13,70	9,28	17,37	+0,07	+0,4
7	5	21,62	15	13,70	8,20	21,61	− 0,01	0,0

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1449–1452 (1966)

PHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG EINIGER AROMATISCHER AMINE

GR. POPA, EL. RĂDULESCU-JERCAN und F. M. ALBERT

aus dem Laboratorium für Analytische Chemie der Universität Bucarest, Spl. Independenței 89 und dem Laboratorium für Allgemeine Chemie des Polytechnischen Instituts „Gheorghe Gheorghiu-Dej", Bukarest, str. Polizu 1

Eingegangen am 7. Mai 1966

Ein schon früher von den Autoren vorgeschlagenes Verfahren zur photometrischen Bestimmung aromatischer Amine, wurde auf andere 14 Amine erstreckt. Das Verfahren beruht auf der Farbreaktion mit Natriumchloritlösungen. Die Messungen wurden bei ungefähr 533 nm vorgenommen. Es konnten bestimmt werden: *m*- und *p*-Phenylendiamin, *o*-Aminobenzoesäure, *p*-Aminophenol, Benzidin und Diphenylamin.

Eine der vorzüglichsten Eigenschaften der aromatischen Amine ist ihre Empfindlichkeit gegen Oxidationsmittel.

In der organischen Analyse wurde die Oxidation als Farbreaktion oft für den Nachweis aromatischer Amine benutzt. In der chemischen Literatur sind viele derartige Reaktionen beschrieben und es wurden Oxidationsmittel in sehr verschiedenen Bedingungen verwendet. Im allgemeinen wurden diese Reaktionen nicht auf das Gebiet der quantitativen Analyse übertragen. Das kann zweifellos der Tatsache zugeschrieben werden, daß die Oxidation der Amine sich in mehreren Stufen abspielt und in Gegenwart des Oxidationsmittels unbeständige, gefärbte Zwischenprodukte entstehen.

Die Lösung bekommt in dieser Weise eine Reihe von Färbungen, deren Intensität von der Zeit abhängig ist.

In unseren Untersuchungen haben wir nun festgestellt, daß das Natriumchlorit ein geeignetes Reagens auf aromatische Amine ist. In gewissen Bedingungen entwickelt sich eine beständige, violette Farbe, die zur photometrischen Bestimmung verwendet werden kann.

Wir haben auf dieser Weise schon früher das Anilin, einige N-substituierte Derivate des Anilins und die Toluidine bestimmt. [1–4]

Weitere Versuche zeigten, daß auch die photometrische Bestimmung anderer aromatischer Amine durchführbar ist. Es wurden kernsubstituierte Aniline, Benzidin und die zwei Naphthylamine untersucht.

---

[1] G. Popa, F. M. Albert und El. Grigore, *Z. analyt. Chem.*, **193**, 324 (1963).

[2] G. Popa, F. M. Albert und El. Rădulescu-Grigore, *Z. analyt. Chem.*, **199**, 210 (1964).

[3] G. Popa, F. M. Albert und El. Rădulescu-Grigore, *Anal. Univ. Buc* **42**, 73 (1963).

[4] G. Popa, F. M. Albert und El. Rădulescu-Grigore, *Z. analyt. Chem.*, **207**, 346 (1965).

Für jedes Amin wurden die Bedingungen in denen die violette Färbung entsteht (Konzentration und Menge des Reagens, der pH-Wert der Lösung, Reaktionszeit usw.) festgestellt. Ein Überschuß des Oxidationsmittels führt zur Zerstörung der Farbe, die Lösung wird gelbgrün und es findet eine starke Chlorentwicklung statt.

Die Methode ist einfach und schnell durchführbar. Die Bestimmung wird für die violette Lösung vorgenommen, ohne vorherige Ausziehungen, welche im allgemeinen zu Substanzverlust und ungenauen Ergebnissen führen könnten.

Für einige besonders empfindiche Amine (*o*-Aminophenol, *o*-Phenylendiamin, Sulfanylsäure, *p*-Iodanilin) entsteht die violette Farbe nur für kurze, für eine photometrische Bestimmung ungenügende Zeit.

Für andere Amine (*m*-Aminobenzoesäure, *m*-Aminophenol, α- und β-Naphthylamin) bildet sich keine violette, sondernes entstehen andere, mit der Zeit unbeständige Färbungen.

Ganz anders verhalten sich die Nitroaniline, welche gegen die Natriumchloritlösungen beständig sind.

Eine Reihe untersuchter Amine, führen mit der vorgeschlagenen, auf Oxidation mit Natriumchlorit begründeten photometrischen Methode zu guten Ergebnissen. Diese Amine sind: Anilin, Methyl-, Äthyl-, Dimethyl- und Diäthylanilin, *o*-, *m*- und *p*-Toluidin, *m*- und *p*- Phenylendiamin, *o*-Aminobenzoesäure, *p*-Aminophenol, Diphenylamin und Benzidin (Tabelle 1).

ARBEITSVERFAHREN

In einen 10 ml-Meßkolben bringt man mit einer Mikropipette verschiedene Mengen (Tabelle 1) äthanolischer oder azetonischer 0,1 m-Aminlösung. Dann fügt man 1—6 ml wässerige 1—20%ige Lösung von 50%igem Natriumchlorit hinzu und säuert mit 10%iger Chlorwasserstoffsäure, bis zur Bildung der violetten Farbe, an. Man füllt mit dem Lösungsmittel zur Marke auf, schüttelt und photometriert bei 533 nm. Die violette, beständige Farbe entwickelt sich in 2—5 min.

Untersuchung einzelner Amine

1. o-*Phenylendiamin*. Die äthanolische Lösung enthielt 512 μg/ml Amin. Die violette Farbe bildet sich nur für eine sehr kurze Zeit und nur für kleine Reagensmengen. Die Farbe entsteht bei Verdünnung der Reagenslösung nicht. Mit höheren Konzentrationen der Amin- und Reagenslösungen bilden sich rote, unbeständige Farben.

2. p-*Phenylendiamin*. Die äthanolische Lösung enthielt 348 μg/ml Amin. Die Farbe bildet sich für 2,0—4,5 ml Aminlösung und 0,1 ml 20%ige Reagenslösung, bei pH = 2,5—3. Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

3. m-*Phenylendiamin*. Die äthanolische Lösung enthielt 376 μg/ml Amin. Es werden 0,2—1,75 ml Aminlösung und 1 ml 1%ige Reagenslösung, bei pH = 1,5 verwendet. Die Ergebnisse befinden sich in Tabelle 3.

4. o-*Aminobenzoesäure*. Die äthanolische Lösung enthielt 1933 μg/ml Amin. Mit kleineren Aminmengen findet die Reaktion nicht statt. Bei Reagensüberschuß geht die violette in eine rubinrote Farbe über und es bildet sich schließlich ein brauner Niederschlag.

Tabelle 1

Amin	Anilin+	Methylanilin+	Dimethylanilin+	Äthylanilin+	Diäthylanilin+	*o*-Toluidin+	*m*-Toluidin+	*p*-Toluidin+	*o*-Phenylendiamin	*m*-Phenylendiamin	*p*-Phenylendiamin	*o*-Aminobenzoesäure	*p*-Aminobenzoesäure	*o*-Aminophenol	*m*-Aminophenol	*p*-Aminophenol	*o*-Nitroanilin	*m*-Nitroanilin	*p*-Nitroanilin	Sulfanilsäure	*p*-Jodanilin	Diphenylamin	Benzidin	α-Naphthylamin	β-Naphthylamin
pH-Bereich	6,5–7	6,5–7	6,5–7	6,5–7	6,5–7	3,5–4	3,5–4	4,8–5	unbeständig	1,5–2	2,5–3	1,5–2	unbeständig	unbeständig	unbeständig	2–3	Keine Reaktion	Keine Reaktion	Keine Reaktion	unbeständig	unbeständig	2,5–3	3,5–4	unbeständig	unbeständig
Natriumchloritlösung (ml)	0,5	1	5	Kristalle	Kristalle	2	4	2		1	6	1				1						0,5	1,5		
Konzentration der Chloritlösung (%)	10	10	10	–	–	10	10	20		1	10	10				10						20	1		
Extinktion	0,25	0,31	0,50	0,18	0,28	0,82	0,66	1,08		0,56	0,28	0,35				2,00						0,51	0,25		
Aminlösung (µg/ml)	326	367	356	383	286	218	159	186		376	848	1933				2000						470	250		
Bestimmungsbereich (µg/ml)	40–700	80–1800	30–300	90–1700	100–1600	20–2400	10–200	20–200		70–700	70–1700	53–4200				200–1000						50–1000	120–1000		

+Früher veröffentlichte Ergebnisse.[1–4]

Tabelle 2

p-Phenylendiamin
Konz. 348 μ g/ml

Aminlösung (ml)	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Aminmenge (μg)	696	970	1044	1221	1392	1566	1740
Extinktion	0,35	0,44	0,52	0,61	0,70	0,79	0,88

Tabelle 3

m-Phenylendiamin
Konz. 376 μg/ml

Aminlösung (ml)	0,20	0,25	0,40	0,50	0,60	0,75	0,80	1,00	1,25	1,50	1,75
Aminmenge (μg)	75,2	94,0	150,4	188,0	225,6	282,0	300,8	376,0	470,0	564,0	658,0
Extinktion	0,11	0,17	0,22	0,28	0,33	0,42	0,44	0,56	0,70	0,84	0,98

Tabelle 4

o-Aminobenzoesäure
Konz. 1933 μg/ml

Aminlösung (ml)	0,3	0,5	0,7	1,0	1,2	1,5	17	2,0	2,2
Aminmenge (μg)	579	965	1351	1930	2316	2895	3281	3860	4246
Extinktion	0,10	0,17	0,24	0,35	0,42	0,52	0,59	0,70	0,77

Man arbeitet mit 0,3–2,2 ml Probelösung und 0,5–1 ml 10 %iger Reagenslösung, bei pH = 1,5–2. Die Füllung zur Marke wird mit dest. Wasser vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 eingetragen.

5. p-*Aminobenzoesäure.* Die äthanolischen Lösungen enthielten 352 μg und 1368 μg/ml Amin. Es bilden sich eine Reihe unbeständiger Farben, von rot bis braun.

6. o-*Aminophenol.* Die äthanolische Lösung enthielt 565 μg/ml Amin. Die violette Farbe entwickelt sich für sehr kurze Zeit bei pH 2–2,5 und geht in rot über. Bei pH $<$ 2 ist die Reaktion unvollständig und bei pH $>$ 2,5 findet Chlorentwicklung statt.

7. m-*Aminophenol.* Die äthanolische Lösung enthielt 1797 μg/ml Amin. Es bildet sich keine violette Farbe. Bei pH = 1,5–3 ist die Farbe rosa bis rotbraun.

8. p-*Aminophenol.* Die äthanolische Lösung enthielt 2009 μg/ml Amin. Es werden 0,1–0,5 ml Aminlösung und 1 ml 10 %ige Reagenslösung, bei pH = 2–3 verwendet. Es wird mit Wasser zur Marke gefüllt. Die Ergebnisse befinden sich in Tabelle 5.

9. α- *und* β- *Naphthylamin.* Es bilden sich gelbe bis braune, unbeständige Farben.

10. o-, m- *und* p-*Nitro-anilin.* Es findet keine Reaktion statt, auch wenn die Reagenslösung sehr konzentriert ist.

Tabelle 5

p-Aminophenol
Konz. 2009 μg/ml

Aminmenge (ml)	0,1	0,2	0,25	0,3	0,4	0,5
Aminmenge (μg)	200,9	401,8	502,6	602,7	803,6	1004,5
Extinktion	0,20	0,40	0,50	0,60	0,80	1,00

11. p-*Iodanilin.* Die äthanolische Lösung enthielt 2000 μg/ml Amin. Es wurden 1 %-, 10 %- und 20 %ige Reagenslösungen verwendet. Bei pH < 4 entwickelt sich eine unbeständige violette Farbe, während bei pH 6 — 6,5 die Reaktion unvollständig ist.

12. *Sulfanilsäure.* Die äthanolische Lösung enthielt 1978 μg/ml Amin. Die violette Farbe entwickelt sich nach Umschütteln, bei pH = 2—3. Mit der Zeit ist die Farbe unbeständig und das Amin kann deshalb nicht bestimmt werden.

Tabelle 6

Benzidin
Konz. 250 μg/ml

Aminlösung (ml)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Aminmenge (μg)	12,5	25,0	3,75	50,0	6,25	75,0	87,5	100,0
Extinktion	0,12	0,25	0,37	0,50	0,62	0,75	0,87	1,00

13. *Benzidin.* Die äthanolische Lösung enthielt 250 μg/ml Amin. Für 0,5—4,0 ml Aminlösung und 1,5 ml 1 %ige Reagenslösung erhält man die violette Farbe bei pH = 3—3,5. Bei pH < 3 sind die Farben zuerst grün und dann braunrot ; bei pH $> 3{,}5$ entwickeln sich grüne Farbtöne die in braun übergehen.

Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 7

Diphenylamin
Konz. 472 μg/ml

Aminlösung (ml)	0,1	0,2	0,25	0,4	0,5	0,6	0,75	0,8	1,0	1,5	2,0
Aminmenge (μg)	47,2	94,4	116,0	188,8	236,0	283,2	254,0	377,6	472,0	708,0	944,0
Extinktion	0,05	0,10	0,12	0,20	0,25	0,30	0,38	0,41	0,51	0,74	1,02

14. *Diphenylamin.* Die äthanolische Lösung enthielt 472 μg/ml Amin. Man verwendet 0,1—2,0 ml Aminlösung und 0,5 ml 20 %ige Reagenslösung. Die violette Farbe entsteht bei pH= 2,5—3. Für pH $< 2{,}5$ ist die Farbe gelb und für pH > 3 rubinrot.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 eingetragen.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Eine schon früher, für acht aromatische Amine, beschriebene photometrische Bestimmungsmethode mit Natriumchlorit in äthanolisch-wässerigen Lösungen, wurde auf weitere 16 Amine übertragen. Man erzielte gute Erfolge bei der Bestimmung von *p*- und *m*-Phenylendiamin, *o*-Aminobenzoesäure, *p*-Aminophenol, Benzidin und Diphenylamin.

Revue Roumaine de Chimie, **11**, 1453–1455 (1966)

LABORATORY NOTE

THERMAL DECOMPOSITION OF PICOLINE COMPLEXES OF Ni(II) CHLORIDE

NATALIA HURDUC, LUCIA ODOCHIAN, I. A. SCHNEIDER and E. SEGAL

Departments of Physical Chemistry, University of Jassy, Calea 23 August no. 11 and
University of Bucharest, Bd. Republicii no. 13

Received June 2, 1966

The pyridine and substituted pyridines complexes with Co(II), Ni(II) and Mn(II) halides have recently formed the object of some thermogravimetrical studies.

Ocone *et al.*[1] have shown for the first time that during the thermal decomposition of the monopyridine complex of cobalt (II) chloride an intermediate complex $CoCl_2Py_{2/3}$ is formed. This fact is confirmed in a recent paper by Allan *et al*[2], who find out that a similar intermediate compound is formed in the case of the monopicoline complexes of cobalt (II) halides. The existence of the $CoCl_2Py_{2/3}$ intermediate complex is also cited in a paper by Brown *et al*[3] who rendered evident similar complexes in the case of manganese (I) halides [4].

In many papers [5,6] concerned with pyridine complexes and its derivatives of Ni(II) halides, the existence of such an intermediate complex is not indicated. Murgulescu *et al*[7] show that in the case of the monopyridine complex of nickel (II) chloride during the termal decomposition an intermediate complex $NiCl_2Py_{2/3}$ appears.

EXPERIMENTAL

The complexes were prepared [8] and analysed [9] by the methods described in the literature.

The thermal decomposition curves at different heating rates, were carried out by means of a MOM, Budapest, derivatograph (type Paulik, Paulik, Erdey).

Powder diagrams have been caried out by means of a TUR M 60 apparatus. The IR spectra were recorded with a S.P. 200 Unicam IR spectrophotometer.

---

[1] L. R. Ocone, J. R. Soulen and B-P. Clock, *J. Inorg. Chem.*, **15**, 76 (1960).

[2] J. R. Allan, D. H. Brown, R. H. Nuttal and D.W.A. Sharp, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **26**, 1895 (1964).

[3] D. H. Brown, R. H. Nuttal and D.W.A. Sharp, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **25**, 1069 (1963).

[4] J. R. Allan, D. H. Brown, R. H. Nuttal and D. W. A. Scharp, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **27**, 1865 (1965).

[5] D. H. Brown, R. H. Nuttal and D.W.A. Sharp, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **25**, 1069, (1963).

[6] A. K. Majumdar, A. K. Mukherjee and Arun K. Mukherjee, *J. Incrg. Nuclear Chem.* **26**, 2177 (1964).

[7] I. G. Murgulescu, E. Segal and D. Fătu, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **27**, 2677 (1965).

[8] S.M.D. Glonek, B. C. Curran and J. V. Anagliano, *J. Amer. Chem Soc.*, **84**, 2014 (1962).

[9] F. Reitzenstein, *Z. anorg. allg. Chem.*, **11**, 254 (1896).

RESULTS AND DISCUSSIONS

The method[8] used did not yield stoichimetric complexes of α-picoline. In the case of β-picoline we prepared $NiCl_2$ (β-pic)$_4$. Its thermal descomposition proceeds in four steps, when a different intermediate is formed, in accordance with the heating rate :

$NiCl_2$ (βpic)$_{2/3}$ at 12.4°/min or $NiCl_2$ (βpic)$_{1/2}$ at 1.35°/min.

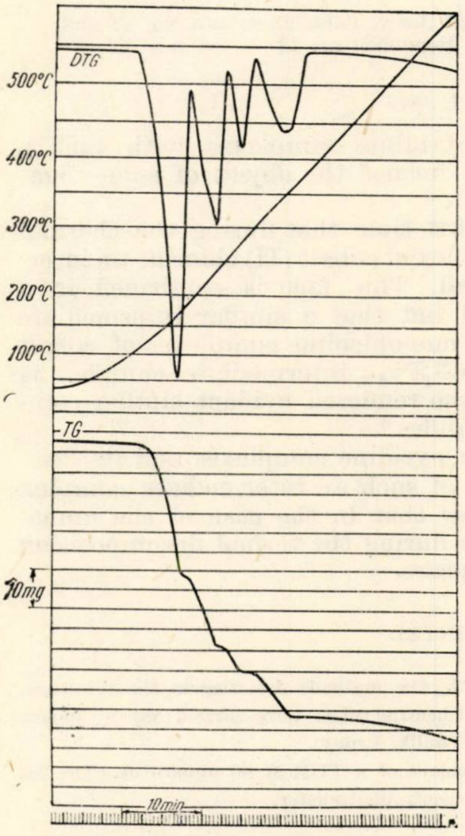


Fig. 1

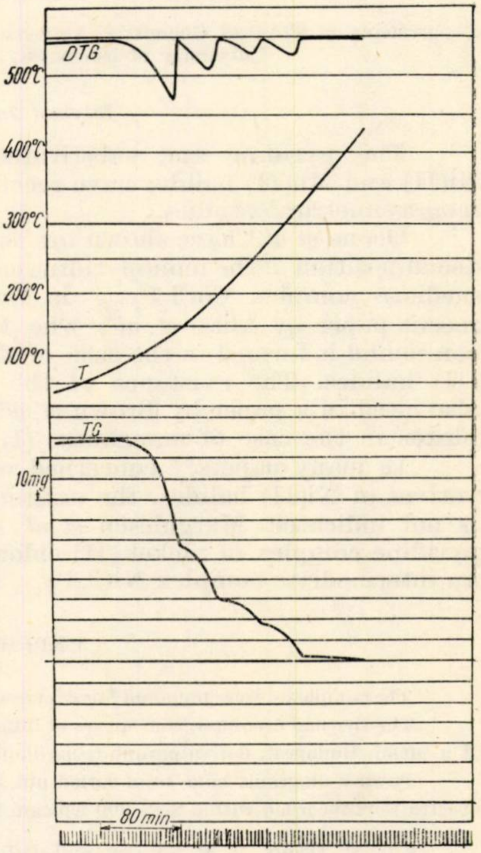


Fig. 2

By heating the initial complex $NiCl_2$ (β pic)$_4$ at temperatures near the decomposition temperature of the intermediate complexes, we could separate and characterize them by chemical IR spectra and powder diagrams analysis.

From the study of the IR spectra of $NiCl_2$ (β-pic)$_x$ complexes we could establish that with respect to the initial complex, the inferior complexes, apart from a proportional decrease or an increase in the intensity of the bands, present absorption bands shifted to higher wavelengths in

Table 1

$NiCl_2$ (β pic)$_x$ compounds characteristics

Compound	Chemical analysis Ni %		Ni %		Colour and state	field of thermal stability	
	theor.	exp.	theor.	exp.		12.4°C/min heating rate	1.35°C/min heating rate
$NiCl_2$ (β pic)$_4$	11.68	11.40	11.15	11.40	light green cryst.	101°C	92°C
$NiCl_2$(β pic)$_2$	18.68	18.61	8.87	8.82	yellow green cryst.	101–155°C	92–132°C
$NiCl_2$(β pic)	26.35	26.01	6.28	6.50	light yellow cryst.	135–232°C	132–215°C
$NiCl_2$ (β pic)$_{2/3}$	30.61	30.30	4.87	4.74	yellow brown cryst.	232–290°C	
$NiCl_2$(β pic)$_{1/2}$	32.49	—	3.93	3.90	brown yellow amorphous	—	215–270°C

the region of 100 and 800 cm^{-1} and lower wavelengths in the region of 1.050 and 1.100 cm^{-1}.

The IR spectra of $NiCl_2$ (β-pic)$_{2/3}$ and $NiCl_2$ (β pic)$_{1/2}$ show a total overlap apart from the band in the 1.600 cm^{-1} region, which is attenuated for the last complex. The existence and the different crystalline structure of the complexes as well as the amorphous character of the $NiCl_2$ (β-pic)$_{1/2}$ complex has been confirmed by the study of the powder diagrams.

Based on the obtained data we came to the conclusion that in accordance with the heating rate, the thermal decomposition of $NiCl_2$ (β pic)$_4$ takes place as follows :

a) $NiCl_2\,(\beta\,pic)_4 \xrightarrow{101^\circ} NiCl_2\,(\beta\,pic)_2 \xrightarrow{155^5} NiCl_2(\beta\,pic) \xrightarrow{232^\circ} NiCl_2\,(pic)_{2/3} \xrightarrow{290^\circ} NiCl_2$

b) at low heating rate :

$NiCl_2\,(\beta\,pic)_4 \xrightarrow{92^\circ} NiCl_2\,(\beta\,pic)_2 \xrightarrow{132^\circ} NiCl_2\,(\beta\,pic) \xrightarrow{215^\circ} NiCl_2\,(\beta\,pic)_{1/2} \xrightarrow{270^\circ} NiCl_2$

By the same method, in the case of γ-picoline $NiCl_2$ (γ pic)$_4$ has been obtained and the influence of the heating rate on the decomposition mechanism was also noticed :

a) at high heating rate :

$NiCl_2\,(\gamma\,pic)_4 \xrightarrow{98^\circ} NiCl_2\,(\gamma\,pic) \xrightarrow{259^\circ} NiCl_2\,(\gamma\,pic)_{2/3} \xrightarrow{316^\circ} NiCl_2$

b) at low heating rate :

$NiCl_2\,(\gamma\,pic)_4 \xrightarrow{90^\circ} NiCl_2\,(\gamma\,pic) \xrightarrow{246^\circ} NiCl_2$

From the analysis of DTA curves it results that the last decomposition process at low heating rate, is not a single process, but is formed of two overlapped processes ; it may be therefore presumed that also in this case an intermediate complex is formed which has a poorer content in γ-picoline and is very unstable.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS

F1103

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

INDEX DU TOME 11 (1966)

INDEX DES AUTEURS

Page

Adorian I., voir Sternberg S. . . . 581

Albert F. M. et V. Cimpu, M. Văleanu, Le dosage photométrique de l'aniline dans la présence de ses dérivés N-substitués 1437
— et V. Cimpu, M. Văleanu, El. Rădulescu-Jercan, La détermination indirecte volumétrique de certaines amines aromatiques 1443
— voir Popa Gr. 1449

Albescu I., voir Spacu P. . . . 79, 1073

Almasi L. and A. Hantz, E. Hamburg, Heteroorganic compounds. XXVI. The hydrogen bond self-association of O, O-diethyl-ethanesulphonyl-phosphoramidate 273
— voir Zsakó J. 1019

Angelescu E. et Em. Bărbulescu, Détermination du caractère hydrophile-lypophile des systèmes colloïdaux en présence des substances tensio-actives cationiques. I . . 567
— et Em. Bărbulescu, L'influence réciproque de la solubilité dans l'eau des sels de N-cétyle α, β, γ-picolinium 1397
— et A. Nicolescu, Em. Bărbulescu, Recherches dans le domaine des substances tensio-actives cationiques. III. La tension interfaciale du système eau-benzène en présence du chlorure de N-cétyle-γ-picolinium 103
— et G. Popescu, L'étude de la viscosité de structure de quelques colloïdes électrolytiques d'association 503
— et G. Popescu, L'influence de la non-saturation de la chaîne hydrocarbonée sur les propriétés de quelques colloïdes électrolytiques d'association 1389
— et M. Radu, Relations entre la conductibilité électrique et le degré de dispersion des colloïdes lyophiles. VII. La conductibilité électrique du système : stéarate de sodium-chlorure de sodium-*ortho*-crésol-eau 113
— et M. Radu, Relations entre la conductibilité électrique et le degré de dispersion des colloïdes lyophiles. VIII. La conductibilité électrique des mélanges de savons 1291
— et M. Radu, Cinétique de gélification des savons de sodium aux chaînes hydrocarbonées de différentes longueurs 131
— et M. Radu, La cinétique de gélification des mélanges de savon ayant différentes longueurs de chaîne 509
— et M. Radu, Cinétique de la gélification du stéarate de sodium en présence d'agents lyophilisants ou lyophobisants 1403

Angelescu Em. et Ş. Moldoveanu, Étude spectrophotométrique des catalyseurs organo-métalliques solubles dans les hydrocarbures 541

Anghel C., voir Silberg Al. 267

Antonescu E., voir Spacu P. . . 327, 697
— and S. Ploştinaru, Spectrophotometric study of lanthanides—violuric acid systems 947

Arsene A., voir Bally I. 1409

Asandi N., voir Vasile C. 1247

Bacaloglu R., voir Nanu I. 975

Bader B., voir Reichel J. 1323

Bakk-Máthé E., voir Máthé J. . . . 225

Balaban A. T., Valence-isomerism of cyclopolyenes 1097
— and N. S. Bărbulescu, Conversion of dicyclic 1,5-diketones into pyrylium salts 109
— and D. Fărcaşiu, R. Bănică, Graphs of multiple 1,2-shifts in carbonium ions and related systems 1205
— voir Bally I. 1409
— voir Renţea C. C. 1193

Balint A., voir Reichel J. 139

Bally I. and A. Arsene, M. Paraschiv, E. Romaş, A. T. Balaban, Heterocyclic organoboron compounds.

Page

VI. New boron-oxygen chelate compounds with equivalent oxygens . 1409
Balogh Á., voir Hodoşan F. . . . 383
— voir Voinescu V. 1237
Baltă P., voir Solacolu Ş. 481
Baltog I., voir Giurgea M. 467
Bănică R. voir Balaban A. T. . . . 1205
Barabás A., Bis-(*o*-hydroxy-acetophenonato)-beryllium 751
— Labornotiz : Verbesserung einiger organic syntheses-Rezepte . 1249
Bărbat L., voir Nicolescu I. V. . . . 357
Bărbulescu Em., voir Angelescu E. 103, 567, 1397
Bărbulescu Fl. et A. Greff, I. Şt. Popescu, I. Sass, Sur la conductivité équivalente du chlorure de zinc dans des mélanges d'alcool-eau 903
— et E. Segal, A. Iliescu, I. Tincu, Phénomènes électrochimiques dans les sels hydratés solides. (II) 171
Bărbulescu N., voir Balaban A. T. 109
— et R. Lazăr, Réactions du bicyclo [2, 2, 1] heptadiène avec le benzonitrile-oxyde 1141
Bebeşel P. I. et C. N. Ţurcanu, La préparation du manganèse-54 d'une grande activité spécifique à partir du fer irradié en réacteur . . . 441
— and C. N. Ţurcanu, Chemical state of ^{32}P atoms resulting through (n, p) reaction from elementary sulphur I. The behaviour of ^{32}P in the presence of $P\,Cl_5$ 891
— et C. N. Ţurcanu, Une nouvelle méthode d'obtention des radioisotopes ^{54}Mn et $(^{55+59})$Fe d'une grande pureté radiochimique . . 1345
Bednar H. und V. Bednar, I. Lupu, E. Şuteu, Komplexverbindungen dreiwertiger Metalle mit organischen Hydroxysäuren. VII. Leitfähigkeitsuntersuchungen an Eisen-Weinsäureverbindungen . . . 1383
Bednar V., voir Bednar H. 1383
Bejan L. voir Murgulescu I. G. . . 447
Beldie R., voir Sahini V. E. . . . 1361
Belea A., voir Giurgea M. 467
Bhatnagar V. M., Cation-exchange properties of charcoal and soil with special reference to fixation and transference of ammonium ions. II 591
Biro A., voir Schneider I. A. 783
Bodea C. and V. Fărcăşan, I. Oprean, Sulfonamides of some 3-aminophenothiazines 1117
— and V. Fărcăşan, T. Panea, The action of 60% nitric acid on some phenothiazines 239

Page

— und G. Neamţu, V. Tămaş, Partialsynthesen von Dehydro-carotinoiden. V. Dehydro-carotinoide aus γ-Carotin und Rubixanthinpalmitat 1123
— und V. Tămaş, G. Neamţu, Partialsynthesen von Dehydro-carotinen. IV. Dehydro-carotine aus Cryptoxanthin und Cryptoxanthinpalmitat 739
Bodor N. and Al. Kövendi, Structure and reactivity in the substituted nitrobenzene series. I. Kinetics and mechanism of the isonitrosation of nitro-alkylbenzenes in alkaline solution 393
— and L. Fey, Al. Kövendi, Structure and reactivity in the substituted nitrobenzene series. II. The effect of the structure of aliphatic side-chain on the isonitrosation of the nitro-alkylbenzenes and on the properties of the corresponding oximes resulted from this reaction 405
— and Al. Kövendi, Structure and reactivity in the substituted nitrobenzene series. III. The effect of *p*-substituents on the isonitrosation of the *o*-nitro-ethylbenzene 413
— and L. Fey, Al. Kövendi, Structure and reactivity in the substituted nitrobenzene series. IV. The effect of *p*-substituents on the dissociation and polarographic reduction of the *o*-nitroacetophenone-oxime 421
Bogacz A. et Şt. Zuca, La conductibilité électrique des systèmes KI-NaI et KI-PbI_2 à l'état fondu 183
Bonciocat N., voir Cismaru D. . . 791
Bostan M., voir Poni P. M. 343
Bran S., voir Liteanu C. 869
Bratu Em. A. et R. Z. Tudose, L'absorption dans les colonnes pulsées 607
Brezeanu M., voir Spacu P. 161
Brumă M., voir Stoicescu-Crivăţ L. 1135
Budiu T., voir Duca Al. . . . 585, 817
Camboli D., voir Spacu P. 157
Carpov A., voir Poinescu I. 573
Ceacăreanu D., voir Ţilenski S. . . 67
Chifu E. et R. Deutsch, L'hydrodynamique de l'écoulement superficiel des solutions contre la pression hydrostatique 873
Chiorean L., voir Popper E. 1341
Chiotan C. and I. Zamfir, ^{35}S-labelling of tebesone I (para-acethylaminobenzaldehyde thiosemicarbazone), thiourea and phenylthiourea, by isotopic exchange 961

Page

Chiraleu F., Infrared spectra of some *p*, *p*'-dihydroxy-diphenyl derivates and their corresponding carbamates. I. 999

Chiriţă C., voir Mavrodin Al. . . . 251

— et C. Demetresco, V. Ion, D. Selmiciu, Al. Mavrodin, Nouveaux diphenyl-sulfonyl-uréthanes à signification thérapeutique, composés à action anticancéreuse *in vivo* 1315

Chirulescu T. and E. Segal, Gas chemisoption on ferromagnetic powder. I. Hydrogen-nickel system 1367

Ciomârtan D., voir Negoiu D. . . . 349

Cimpu V., voir Albert F. M. . 1437, 1443

Cismaru D. and N. Bonciocat, The oxidation of metals at high temperatures. Kinetics of oxide film growth on metal 791

— and A. Geancu-Moisin, The oxidation of tungsten at high temperatures. The system W + CO_2 777

— voir Murgulescu I. G. . . 671, 769

Comşa G., voir Murgulescu I. G. 1253

Constantinescu O., voir Spacu P. 161

Costeanu E., voir Murgulescu I. G. 769

Damaschin M., voir Sahini V. E. . 1361

Demetresco C., voir Chiriţă C. . . 1315

— voir Mavrodin Al. 251

Démian A., voir Reichel J. . . 139, 1241

— und J. Reichel, Über das papierchromatographische und spektroskopische Verhalten der 2-Methylnaphthalin-6-sulfonsäure . . 263

Deutsch R., voir Chifu E. 873

Dick J. und M. Neacşu, A. Lupea, N, N'-diamino-piperazinverbindungen, eine neue Reihe physiologisch wirksamer Stoffe. II. 517

Dima M. voir Poinescu I. 573

— and I. Scondac, A. Roman, Polymers with reactive groups. I. Potentiometric titration of the copolymers acrylic acid-N-vinyl-2-pyrrolidone 965

— voir Scondac I. 1229, 1333

Dinescu A., voir Solacolu Ş. 1083

Dinescu R., voir Solacolu Ş. . . . 1083

Drăgulescu C. et P. Tribunescu, Structure des ferricyanures simples et mixtes d'argent et de thallium 705

Drăguşin I. and N. Totir, New methods for the determination of organo-mercuric compounds used as fungicides. III. The alkalimetric determination of organo-mercuric fungicides of the R-Hg-X type 651

Duca Al. et T. Budiu, Détermination de la constante d'instabilité de l'acide phospho-12-molybdique au moyen de la méthode chromatographique sur papier 585

— and T. Budiu, The stability and structure of aluminium and iron hexamolybdates 817

— et M. Puşcaşu, D. Stănescu, Séparation du rhénium d'avec le molybdène de la molybdénite par la méthode de l'échange ionique 829

— et D. Stănescu, M. Puşcaşu, Séparation du rhénium d'avec le molybdène à l'aide des adsorbants : charbon activé et oxyde d'aluminium 833

— et D. Stănescu, M. Puşcaşu, Séparation du rhénium d'avec le molybdène par chromatographie sur papier 839

Dumitrescu V., voir Nicolescu I. V. 363

Edler I., voir Várhelyi Cs. 497

Enea O., voir Popa Gr. 755

Facsko Gh., Die vibrierende Elektrode in der Elektrochemie 191

— und F. Golumbioschi, Die elektrogravimetrische Bestimmung des Antimons mit vibrierender Kathode 207

— und F. Golumbioschi, I. Rădoi, Elektrolytisches Silberbad auf Grund von Parasulfonamidobenzoesäure 217

Fărcăşan V., voir Bodea C.. . . 239, 1117

Fărcaşiu D., voir Balaban A. T. . . 1205

Fătu D., voir Murgulescu I. G. 291

Fey L., voir Bodor N. 405, 421

Filip Gh., voir Tătaru S. 733

Fiti M. et L. Tudor, La radiolyse de l'acétylène en solution. IV. L'action des radiations γ sur la solution aqueuse de l'acétylène ; la radiolyse en absence de l'air et l'influence de la concentration 761

Florea S., voir Răileanu M. 1419

Florean E., voir Popper E. 283

Fulea A. O., voir Sahini V. E. . . 1045

Galasiu I., voir Sternberg S. . . . 581

Gănescu I., voir Ripan R. 473, 717, 1051, 1057

Geangu-Moisin A., voir Cismaru D. 777

Gheorghiu C., voir Spacu P. 161

Giurgea M. and L. Pop, I. Baltog, A. Belea, Light-scattering in ethyl acrylate-methyl methacrylate copolymer solutions 467

Giurgiu M., voir Zsakó J. 1019

Glatz A. M. et A. C. Răzuş, Synthèses de cétones, à partir d'acides saturés et du benzène en présence de chlorure d'aluminium 551

— et A., C. Răzuş, C. D. Nenitzesco, Cétones cycliques obtenues par

Page

condensation d'acides éthyléniques avec le benzène 555
Gocan S. and C. Liteanu, I. Lukács and C. Strusievici, Vanadates. VII. Electrical conductivity of sodium vanadium "bronzes" . . . 151
Goia I., voir Ionescu M. 243
Golumbioschi Fr., voir Facsko Gh. 207, 217
Grecu I. et M. Neamţu, Combinaisons complexes des thiosemicarbazones. I. Les reineckates vanillin-thiosemicarbazone métalliques 1011
Greff A., voir Bărbulescu Fl. . . . 903
Grohn H. und C. Vasiliu-Oprea, Die mechano-chemische Synthese einiger mit flüssigen Monomeren gepfropfter Polyamide 1297
Gruia M. voir Nicolescu A. 847
— voir Nicolescu I. V. 363
Haiduc I., A convenient method for preparing short-chain, α, ω-dichloromethylsiloxanes . . . 897
Hamburg E., voir Almasi L. 273
Hantz A., voir Almasi L. 273
— voir Zsáko J. 1019
Herdlicka C., voir Sternberg S. . 29, 305
Hodoşan F. and Á. Balogh, Steroids with modified side-chain. II. Bisnorcholane-22-yl thiazoles . . . 383
— and I. Jude, Spectral studies on steroidal nitrate esters. I. Infrared investigations in the 680—1800 cm^{-1} region 983
— and I. Jude, Spectral studies on steroidal nitrate esters. II. Infrared absorption of compounds with two adjacent $\mathrm{ONO_2}$ groups 993
Hoffman C., voir Solacolu Ş. . . . 481
Hurduc N. and L. Odochian, I. A. Schneider, E. Segal, Laboratory note. Thermal decomposition of picoline complexes of Ni (II) chloride 1453
Iliescu A., voir Bărbulescu Fl. . . . 171
Ion V., voir Chiriţă C. 1315
Ionescu A., voir Nicolescu I. V. 357
Ionescu M. and I. Goia, H. Mantsch, Acridine-N-oxides. II. 243
— voir Mager S. 533
— und M. Ruse, R. Petri, Einwirkung von *p*-Nitrosodimethylanilin auf Brenztraubensäure und ihre Derivate. III. 529
Ionescu N. I., voir Murgulescu I. G. 1035, 1267
Iorga N., voir Poni P. M. 343
Ivan E., voir Spacu P. 809, 1079
Jude I., voir Hodoşan F. 983, 993
Kiss-Imreh G. et Z. Székely, R. Ripan, Étude spectrophotométrique du système azotate d'uranyle-salicylaldoxime 47

Page

Könnecke H. G., voir Nicolescu I. V. 363
Kövendi Al. voir Bodor N. 393, 405, 413, 421
Kulcsár G. J., voir Ripan R. 1285
Kulcsár-Nováková M., voir Ripan R. 1285
Lazăr L., voir Bărbulescu N. . . 1141
Lepădatu C. I., On the electronic spectra of praseo salts 489
— On the electronic spectra of *trans*-[Cr (III)$\mathrm{a_4b_2}$] chromophores. III 937
— On the rule of average environment 1175
— voir, Spacu P. 1069
Liteanu C. et S. Bran, Une nouvelle méthode rapide pour la détermination gravimétrique de la silice 869
— voir Gocan S. 151
— voir Lukács I. 335, 953
— et M. Mioşcu, L'utilisation des membranes pour indiquer la point d'équivalence. II. Étude sur le comportement de la membrane de papier-parchemin imprégnée de $\mathrm{BaSO_4}$, pour la neutralisation de certains acides faibles et bases 863
Luca C., voir Popa Gr. 755
Lukács I., voir Gocan S. 151
— and C. Strusievici, E. Weissman, C. Liteanu, Vanadates. IX. Conductometric study of the $\mathrm{V_2O_5{-}AgVO_3}$ system 335
— und C. Strusievici, C. Liteanu, Über Vanadate. X. Kinetische Untersuchung der „Bronze I"—$(\mathrm{Me^{I}V^{IV}V_5^{V}O_{15}})$-Bildung in den Festkörperreaktionen zwischen $\mathrm{V_2O_5}$ und $\mathrm{Me^{I}VO_3}$ ($\mathrm{Me^{I}}$ = Li, Na, K, Ag) 953
Lupea A., voir Dick J. 517
Lupu D., voir Ripan R. 701
Lupu I., voir Bednar H. 1383
Macarovici D., Le comportement de l'oxyde de calcium à de hautes températures 233
— Phosphates. I. Les réactions de synthèse du phosphate tertiaire de calcium par voie thermique . 725
Macarovici Gh. Const. et E. Moţiu, E. Perţe, Études des combinaisons complexes aux dérivés diaminodiphényliques. XIV. Les combinaisons du chlorure de zirconyle avec quelques bases Schiff de la benzidine 53
— et E. Perţe, E. Moţiu, Bisacéthylacétone-éthylènediimines de zirconium et de thorium 59

Page

— et C. STANISAV, Le comportement des polyphosphates métalliques solubles envers les échangeurs d'ions. III. La séparation du titane (IV) d'avec le cobalt (II), le nickel (II) et le cuivre (II) à l'aide des cationites 823

MAGER S. et M. IONESCU, Réactions photochimiques dans la série des dérivés des *o*-nitro-benzylidène-acétals. XXII. L'isomérisation photochimique du tri-O-(*o*-nitrobenzylidène)-mioinositol 533

MANDRIC GH., voir MATEI I. 843

MANTSCH H., voir IONESCU M. 243

MARC M., voir RIPAN R. 1063

MARCHIDAN D. I., voir MURGULESCU I. G. 1031

MARCU P., voir POPPER E. 283

MARTA L., voir MURGULESCU I. G. 457

MATEI I. and GH. MANDRIC, V. ŢĂRANU, Synthesis of polyurethane elastomers, starting materials and intermediates. XII. Synthesis of nitro-diisocyanates 843

MÁTHÉ J. and E. BAKK-MÁTHÉ, Magnetic properties of the binuclear ion $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$ 225

MAVRODIN AL., voir CHIRIŢĂ C. 1315

— et C. DEMETRESCO, C. CHIRIŢĂ, Synthèses de nouveaux esters carbamiques à action antitumorale 251

MAVRODIN M., voir SPACU P. . . 711, 1151

— L'étude du système azotate d'uranyle-acide *o*-aminophénol-*p*-sulfonique 1159

MĂNTĂLUŢĂ E., voir STOICESCU-CRIVĂŢ L. 1127

MIHAI F., Anorganische Salze der Dilitursäure 657

MÎNDRU I., voir ŢILENSKI S. 67

MIOŞCU M., voir LITEANU C. 863

MIREL C., voir RIPAN R. 701, 805

MIRONOV K. E., A. P. POPOV, Политермы растворимости и гидратные формы нитратов лантана, церия (III) и празеодима . . . 1373

MOLDOVEANU Ş., voir ANGELESCU EM. 541

MOŢIU E., voir MACAROVICI GH. CONST. 53, 59

MURGULESCU I. G. und G. COMŞA, Änderung des Halleffekts bei der Chemisorption von Sauerstoff an dünnen Kupferschichten 1253

— et D. CISMARU, La corrosion chimique de certains métaux à des températures élevées, dans une atmosphère de bioxyde de carbone 671

— et D. CISMARU, E. COSTEANU, Oxydation des couches minces de magnésium aux températures élevées 769

Page

— and N. I. IONESCU, The effect of oxygen chemisorption on the electric resistance of thin silver films 1035

— and N. I. IONESCU, The effect of oxygen chemisorption on the temperature coefficient of the electric resistance of thin silver films 1267

— et D. I. MARCHIDAN, CR. TELEA, La chaleur de mélange des systèmes binaires de sels fondus . . . 1031

— et L. MARTA, La pression de vapeur et l'association moléculaire des vapeurs de chlorure et bromure de potassium fondus . 457

— et O. RADOVICI, Le comportement électrochimique de quelques alliages binaires d'Al et Mg dans les solutions d'halogénure de potassium 3

— and S. SEGAL, Thermal decomposition kinetics of some complex amines. IV 13

— and E. SEGAL, D. FĂTU, Kinetics of the thermal decomposition of complex amines. V 291

— und Z. SIMON, Kinetische Untersuchungen der *cis-trans* Isomerisationen. II. Berechnung der Aktivierungsenergie für Stilben- und Azobenzol-Derivate 21

— and S. STERNBERG, L. BEJAN, The halogen carbon electrode in fused electrolytes. IV. Electrochemical determination of chlorine-adsorption on carbon 447

— and L. TOPOR, Vapour pressure and molecular association of the NaCl, NaBr vapours 1353

— and M. VASS, Gas adsorption on metallic films. The surface potential in the oxygen-copper system 299

—and GH. VASU, Cellular hole model for molten alkali halides . . . 681

MUSA M., voir TRUŢIA ATH. 927

NANU I. und R. BACALOGLU, GR. POP, Ultrarots pektren von Homo- und Copolymeren des Vinylacetats. I. Maleïnsäurediester 975

NEACŞU M., voir DICK J. 517

NEAMŢU G., voir BODEA C. 739, 1123

NEAMŢU G., voir STOICESCU-CRIVĂŢ L. 1127

NEAMŢU M., voir GRECU I. 1011

NEGOIU D. and D. CIOMÂRTAN, Röntgenographic study of $MnBr_2[OP(Ph)_3]_2$ 349

NENITZESCO C. D., voir GLATZ A. M. 555

NICOLESCU A., voir ANGELESCU E. . . 103

— et M. GRUIA, La sédimentation et l'agrégation des particules d'hydroxydes et d'oxydes d'aluminium 847

Page

Nicolescu I. V. et A. Popescu, A. Ionescu, L. Bărbat, La conductivité électrique du système catalytique $NiO-Al_2O_3$ avec adjonction d'oxyde de lithium 357
  — et A. Suceveanu, L'étude des catalyseurs solides pour l'oxydation des hydrocarbures. I. Influence de la température, des adjonctions alcalines et du milieu oxydant ou réducteur sur la conductivité électrique du pentoxyde de vanadium 123
  — and M. Spinzi, M. Gruia, A. Papia, V. Dumitrescu, H. G. Vieweg, S. Nowak, H. G. Könnecke, Physico-chemical study of promoted chromia-alumina catalysts. II. Correlation between the surface chemistry, the electrical conductivity, the magnetic susceptibility and the activity of oxidized chromia-alumina catalysts with alkaline admixtures 363
Niederkorn I. and A. Wohl, Thermodynamic study on advanced purification of silicon. I. The study of the equilibrium in the system Si, SiCl, $SiCl_2$, H_nSiCl_{4-n} ($n=0...4$), HCl and H_2 85
Nowak S., voir Nicolescu I.V. . . . 363
Odochian L., voir Hurduc N. 1453
Oprean I., voir Bodea C. 1117
Panea T., voir Bodea C 239
Papia A., voir Nicolescu I. V. 363
Paraschiv M., voir Bally I. 1409
Pascaru I., voir Spacu P. 161
Perţe E., voir Macarovici Gh. Const. 53, 59
Petri R. voir Ionescu M.. 529
Pitea I., voir Popper E. 1341
Ploştinaru S., voir Antonescu E. . 947
  — , voir Spacu P. 327
Poinescu I. and A. Carpov, M. Dima, Sulphonation of the styrene-divinylbenzene copolymer by sulphur trioxide 573
Poni P. M., et M. Bostan, N. Iorga, Sels complexes de l'acide 5-nitrobarbiturique. IV. Complexes de l'acide 5-nitrobarbiturique avec le lanthane et les bases du groupe de la pyridine. 343
Pop L., voir Giurgea M. 467
Pop Gr., voir Nanu I. 975
Popa Gr. and O. Enea, C. Luca, The pH of potassium biphthalate-potassium chloride standard solution in methanol-water mixtures 755
  — und El. Rădulescu-Jercan, F. M. Albert, Photometrische Bestimmung einiger aromatischer Amine. 1449

Page

Popea F., voir Spacu P.. 1069
Popescu A., voir Nicolescu I. V.. . . 357
Popescu Al., voir Silberg Al. . . . 267
Popescu G., voir Angelescu E. . . . 1389
Popescu I. Şt., voir Bărbulescu Fl. 903
Popov A. P., voir Mironov K. E. 1373
Popper E. und E. Florean, P. Marcu, E. Soşa, Ein neues organisches Reagens in der Papierchromatographie. 283
  — und I. Pitea, L. Chiorean, Photokolorimetrische Bestimmung des Osmiums mit *o*-Phenylendiamin 1341
Proinov L., voir Simiti I. 429
Puşcaşu M., voir Duca A.. . 829, 833, 839
Rădoi I., Chronopotentiometrie mit vibrierender Elektrode. I. Die Bestimmung der optimalen Vibrierungsparameter. 909
  — Chronopotentiometrie mit vibrierender Elektrode. II. Die Bestimmung der Durchtrittsüberspannung 919
  — voir Fácsko Gh. 217
Radovici O., voir Murgulescu I. G. 3
Radu M., voir Angelescu E. 113, 131, 509 . . . . 1291, 1403
Rădulescu-Jercan El., voir Albert F. M. 1443
  — voir Popa Gr. 1449
Radulian I., voir Răileanu M.. . . 1419
Răileanu M. and I. Radulian, S. Florea, Action of sodium nitrite in acid medium on phenothiazone. (3) 1419
  — and A. Turcu, Selective nitration of phenothiazine-5-oxide . . . 1423
Ramonţian E., voir Voinescu V.. . . 1237
Răzuş Al. C., voir Glatz A. M. . .551, 555
Reichel J. und A. Balint, A. Demian, Über Absorptionsspektren von substituierten 2,4-Diarylamino-6-chlor-s-triazinen 139
  — und B. Bader, Über das papierchromatographische und spektroskopische Verhalten der 1-Methylnaphthalin-4-sulphonsäure . . . 1323
  — voir Demian A. 263
  — und B. Demian, Kinetische Untersuchung der thermischen Zersetzungsreaktionen der 1-Methyl-4-naphthyldiazonium- und 1-Naphthyldiazoniumsalze 1241
  — und C. Tărăbăşanu, Über eine neue Azokupplungskomponente : die Indigo-5′, 5″-disulfonyl-dis-[2-amido-5-naphthol-7-sulfonsäure]. 1327

Page

Renţea C. C. and A. T. Balaban, Z. Simon, HMO calculations of the ground-state of pyrylium salts and correlations with experimental data for their reactivity and NMR spectra 1193

Ripan R., und I. Gănescu, Cs. Várhelyi, Beiträge zur Chemie des Hexathiocyanatochrom (III)-ions. I. Hexathiocyanatochromiate der Diacidotetrammin-kobalt(III)-reihe . . . 473

— und I. Gănescu, Cs. Várhelyi, Beiträge zur Chemie der $H_3[Cr(NCS)_6]$-Säure. III. Hexathiocyanatochromiate einiger heterocyklischer N-Basen 1051

— voir Kiss-Imreh G. 47

— und M. Kulcsár-Nováková, G. J. Kulcsár, Studium über Gallium III. Untersuchung des Systems $GaCl_3-SiO_2-Na_2O$ in wäßrigen Lösungen 1285

— et M. Marc, Détermination de la constante d'instabilité des acides hexachloro- et hexabromotelluriques 1063

— and C. Mirel, D. Lupu, Visible and ultraviolet absorption spectra of nickel O-O-diethyldithiophosphate. 701

— und C. Mirel, Studien über Uranylchloride. I. Thermische Stabilität und IR-Spektren der Uranyltetrachloridsalze mit Alkalimetallen 805

— et V. Săcelean, Combinaisons complexes de l'ion d'uranyle avec 2,2'-dipyridyle, 1,10-phénantroline et les acides *o*-, *m*-, et *p*-aminobenzoïques 321

— et I. Todoruţ, Une nouvelle classe d'hétéropolycombinaisons d'octowolframocérates(IV). II . . 691

— et I. Todoruţ, Synthèse et détermination de la basicité des hétéropolyacides céro-$H_5[Ce^{III}W_8O_{28}]$ et cérioctotungstiques $H_4[Ce^{IV}W_8O_{28}]$ 1279

— und Cs. Várhelyi, I. Gănescu, Beiträge zur Chemie des Hexathiocyanatochrom (III)-ions. II. Hexathiocyanatochromiate der Hexammin- und Monoacido-pentammin-Co(III)-Reihen 717

— Cs. Várhelyi, I. Gănescu, Beiträge zur Chemie der $H_3[Cr(NCS)_6]$-Säure. IV. Hexathiocyanatochromiate einiger aliphatischer und aromatischer Mono- und Diamine. . 1057

Roman A., voir Dima M. 965

— voir Scondac I.. . . . . 1229, 1333

Romaş E., voir Bally I.. 1409

Page

Ruckenstein R., Effect of surface active agents on turbulent mass transfer 1427

Ruse M., voir Ionescu M.. 529

Sahini V. E. and A. O. Fulea, About the evaluation of the force constants of some tetrahedral molecules. . 1045

— und R. Beldie, M. Damaschin, Ramanspektrum der freien und koordinierten Oxalate 1361

Săcelean V., voir Ripan R.. 321

Sass J., voir Bărbulescu Fl.. 903

Schneider I. A. und A. Biro, Über den thermischen Abbau von Polyoxymethylenen. I. Der thermooxydative Abbau von Polyoxymethylendihydrat nach der derivatographischen Methode 783

— voir Hurduc N.. 1453

— voir Vasile C. 1247

Scondac I., voir Dima M.. 965

— and A. Roman, M. Dima, Polymers with reactive groups. II. Viscosimetric titration of the copolymers acrylic acid-N-vinyl-2-pyrrolidone 1229

— and A. Roman, M. Dima, Polymers with reactive groups. III. Viscosimetric studies on copolymers acrylic acid-N-vinyl-2-pyrrolidone 1333

Segal E., voir Bărbulescu Fl. . . . 171

— voir Chirulescu T. 1367

— voir Hurduc N.. 1453

— voir Murgulescu I. G. . . . 13, 291

Selmiciu D., voir Chiriţă C. 1315

Silberg Al. et C. Anghel, Al. Popescu, La condensation de l'acide pyruvique avec la *méta*-nitro-aniline . . 267

Simiti I. and L. Proinov, The synthesis of some 2-anilino-5-chloro-methyl- and 2-anilino-5-formyl-1,3,4-thiodiazoles. VI 429

Simon Z., Kinetische Untersuchungen der *cis-trans* Isomerisationen. III. Photochemische Isomerisationen · 35

— voir Murgulescu I.G. 21

— voir Renţea C.C. 1193

Solacolu Ş. et P. Baltă, C. Hoffman, L'électro-conductométrie du processus d'hydratation des structures vitreuses. 481

— et R. Dinescu, A. Dinescu, Les transformations de phase pendant la synthèse des zéolithes-tamis moléculaires, à partir de minéraux silicatiques 1083

Soşa E., voir Popper E.. 283

Spacu P. und I. Albescu, Refraktometrische Untersuchung über die Bil-

Page

dung der komplexen Samariumhalogenide in wäßriger Lösung. . 79

— und I. Albescu, Refraktometrische Untersuchung über die Bildung der komplexen Gadoliniumhalogenide im wäßriger Lösung . 1073

— and E. Antonescu, S. Ploștinaru, Compounds of rare earths with saccharic acid 327

— and E. Antonescu, Salts of dysprosium with various organic acids 697

—and D. Camboli, Infrared spectra of thiocyano coordination compounds of Pd(II) with amines. . 157

— and O. Constantinescu, I. Pascaru, C. Gheorghiu, M. Brezeanu, E.P.R. study of coordination compounds of Cu(II) with benzidine 161

— and E. Ivan, Refractometric study on the formation of holmium complex halides 809

— and E. Ivan, Refractometric study on the formation of europium complex halides 1079

— et M. Mavrodin, Les acides halogénomandéliques, réactifs de séparation et de dosage des terres rares en présence de l'uranium (VI) 711

— et M. Mavrodin, L'étude spectrophotométrique du système $YbCl_3$ -murexide-eau 1151

— and F. Popea, C. I. Lepădatu, Calculation of complexity constants for the compounds of MA and MA_2 types in the UO_2-RCOO^- systems in aqueous solution 1069

Spinzi M., voir Nicolescu I. V.. . . 363

Stanciu Fl., voir Vîlcu R.. 175

Stanciu-Stoian El., Research on the structure of polyester fibre by electron microscopy 523

Stănescu D., voir Duca Al.. . 829, 833, 839

Stanisav C., voir Macarovici Gh. Const. 823

Sternberg S. and I. Adorian, I. Galasiu, Thermodynamic properties of binary mixtures of fused silver halides : $AgI+AgBr$; $AgI+AgCl$. 581

— and C. Herdlicka, Thermodynamic properties of the molten mixture $NaBr+NaCl$ 29

— and C. Herdlicka, M. Terzi, Electromotive forces on the electrolysis of fused salt mixtures $PbBr_2+PbCl_2$, $KBr+KCl$, $NaBr+NaCl$ 305

— voir Murgulescu I. G. . . . 447

Stoicescu-Crivăț L. et M. Brumă, I. Zugrăvescu, Poly-1,3,4-oxadiazoles. II. La polycondensation de l'aminométhyl- et p-aminophényl-5-tétrazole avec les dichlorures acides 1135

— et E. Măntăluță, G. Neamțu, I. Zugrăvescu, Nouveaux polymères obtenus par polyhétérocyclisation, poly-1,2,4,5-tetrazines et poly-1,2,4-triazoles 1127

Strusievici C., voir Lukács I. . . 335, 953

— voir Gocan S. 151

Suceveanu A., voir Nicolescu I. V.. . 123

Suciu N., Nitrogen mustards of urethane type. 745

Székely Z., voir Kiss-Imreh G.. . . 47

Szotyori L., voir Várhely Cs 497

Șuteu E., voir Bednar H. 1383

Tămaș V., voir Bodea C. . . . 739, 1123

Tărăbășanu C., voir Reichel J.. . . 1327

Țăranu V., voir Matei I.. 843

Tătaru S. et Gh. Filip, L'extraction du thorium par le phosphate de tributyle des solutions nitriques 733

Telea Cr., voir Murgulescu I. G.. . 1031

Terzi M., voir Sternberg S.. 305

Tincu I., voir Bărbulescu Fl.. . . . 171

Todoruț I., voir Ripan R. . . 691, 1279

Topor L., voir Murgulescu I. G.. . 1353

Totir N., voir Drăgușin I.. 651

Tribunescu P., voir Drăgulescu C.. . 705

Truția Ath. and M. Musa, Absorption spectra of divalent cobalt halides in ethanol and acetone 927

Tudor L., voir Fiti M. 761

Tudose R. Z., Интенсификация абсорбции при помощи пульсаций низкой частоты 621

— voir Bratu Em. A. 607

Țurcanu C. N., voir Bebeșel P. I. 441, 891, 1345

Turcu A., voir Răileanu M.. 1423

Tsilenski S., I. Mîndru, D. Ceacăreanu, Исследования в области коллоидной химии кремниевой кислоты. III. Сравнительное вискозиметрическое исследование кислых и щелочных солей кремнекислоты 67

Văleanu M., voir Albert F. M.. . 1437, 1443

Várhelyi Cs., voir Ripan R. 473, 717, 1051, 1057

— und L. Szotyori, I. Edler, Dinioxim-dinitro-kobaltiate 497

Vasile C. und N. Asandi, I. A. Schneider, Über der thermooxydativen Abbau einiger durch Cofällung erhaltener Polymergemische. . . . 1247

Vasiliu-Oprea Cl., voir Grohn H.. . 1297

Vass M., voir Murgulescu Ig. 299

Vasu Gh., voir Murgulescu I. G.. . . 681

Vieweg H. G., voir Nicolescu I. V. 363

Vîlcu R. and Fl. Stanciu, Excess thermodynamic functions from calorimetric data 175

Page

Voinescu V., and Á. Balogh., E. Ramonţian, Ethoxycarbonyl-2,6-dimethoxybenzoic anhydride 1237
Weissman E., voir Lukács I. 335
Wohl A., voir Niederkorn I. 85
Zamfir I., voir Chiotan C. 961
Zsakó J., Berechnung von Bildungskonstanten der Komplexe aus spektrophotometrischen Daten. Eine Weiterentwicklung der Methode von Jazimiskij 315
— et M. Giurgiu, L. Almasi, A. Hantz, Étude des propriétés physico-chimiques des O,O-dialcoylesters des acides arylsulfonamidophosphoriques et arylsulfonamidothiophosphoriques. II. Les constantes d'acidité des O,O-diéthylesters de certains acides arylsulfonamidophosphoriques dans des mélanges éthanol-eau 1019
Zuca Şt., voir Bogacz A. 183
Zugrăvescu I., voir Stoicescu-Crivăţ L. 1127, 1135

INDEX DES SUJETS

A

Absorption, Em. A. Bratu, 607
Абсорбция, R. Z. Tudose, 621
Acridine-N-oxides, M. Ionescu, I. Goia and H. Mantsch 243
Adsorption, gas, I. G. Murgulescu and M. Vass 299
Aluminium, sédimentation et agrégation des particules d'hydroxydes et d'oxyde d'—, A. Nicolescu et M. Gruia 847
Amine, Photometrische Bestimmung einiger aromatischer—, Gr. Popa, El. Rădulescu-Jercan und F. M. Albert 1449
Amines aromatiques, détermination indirecte volumétrique des—, F. M. Albert, V. Cimpu, M. Văleanu et El. Rădulescu—Jercan 1443
Anhydride, Ethoxycarbonyl-2,6-dimethoxybenzoic —, V. Voinescu, A. Balogh and E. Ramonţian 1237
Aniline, Le dosage photométrique de l'—, F. M. Albert, V. Cimpu et M. Văleanu 1437
2-Anilino-5-chloromethyl- and 2-anilino-5-formyl-1,3,4-thiodiazoles, I. Simiti and L. Proinov 429
Antimon, Die elektrograwimetrische Bestimmung des -es, Gh. Facsko und F. Golumbioschi 207
Arylsulfonamidophosphoriques, ac. — et arylsulfonamidothiophosphoriques, J. Zsakó, M. Giurgiu, L. Almasi et A. Hantz 1019
Azokupplungskomponente, J. Reichel und C. Tărăbăşanu 1327

B

Benzonitrile oxyde, N. Bărbulescu et R. Lazăr 1141
Bildungskonstanten, J. Zsakó, 315
Bis-(*o*-Hydroxy-acetophenonato)-Beryllium, A. Barabás 751
Boron-oxygen chelate, I. Bally, A. Arsene, M. Paraschiv, E. Romaş and A. T. Balaban 1409

C

Carbamique, Synthèses de nouveaux esters -s, Al. Mavrodin, C. Demetresco et C. Chiriţă 251
Carotinoiden, Dehydro-, C. Bodea G. Neamţu und V. Tămaş 1123
Catalyseurs, I. V. Nicolescu et A. Suceveanu 123
Catalyseurs organo-métalliques, Em. Angelescu et Ş. Moldoveanu 541
Catalysts, chromia-alumina—, I. V. Nicolescu, M. Spinzi, M. Gruia, A. Papia, V. Dumitrescu, H. G. Vieweg, S. Nowak and H. G. Könnecke 363
Catalytique $NiO-Al_2O_3$, conductivité électrique du système—, I. V. Nicolescu, A. Popescu, A. Ionescu et L. Bărbat 357
Cation exchange, V. M. Bhatnagar 591
Cétones à partir d'acides saturés et du benzène, Synthèse de—, A. M. Glatz et A. C. Răzuş 551
Cétones cycliques, A. M. Glatz, A. C. Răzuş et C. D. Nenitzesco 555

Page

Chemisorption, oxygen-, I. G. Murgulescu and N. I. Ionescu . . 1035, 1267
Chemisorption on ferromagnetic powder, Gas,— T. Chirulescu and E. Segal 1367
Chemisorption von Sauerstoff, I. G. Murgulescu und G. Comşa . . . 1253
Chronopotentiometrie, I. Rădoi 909, 919
Colloïdaux, caractère hydrophile-lypophile des systèmes—, E. Angelescu et Em. Bărbulescu 567
Colloïdes électrolytiques d'association, E. Angelescu et G. Popescu . 503, 1389
Colloïdes lyophiles, E. Angelescu et M. Radu 113, 1291
Complexes of Ni(II)chloride, picoline—, N. Hurduc, L. Odochian, I. A. Schneider and E. Segal 1453
Complexity constants for the compounds of MA and MA_2 types, P. Spacu, F. Popea and C. I. Lepădatu 1069
Conductibilité électrique des systèmes KI—NaI et KI-PbI_2 à l'état fondu, A. Bogacz et Ş. Zuca 183
Conductivité équivalente du chlorure de zinc, Fl. Bărbulescu, A. Greff, I. Şt. Popescu et I. Sass . . . 903
Corrosion, I. G. Murgulescu et D. Cismaru 671

D

Dilitursäure, Anorganische Salze der—, F. Mihai 657
Di-nioxim-dinitrokobaltiate, Cs. Várhelyi, L. Szotyori und I. Edler 497
Dysprosium, Salts of—, P. Spacu et E. Antonescu 697

E

Électrochimique de quelques alliages binaires, Le comportement—, I. G. Murgulescu et O. Radovici . . . 3
Électro-conductométrie du processus d'hydratation des structures vitreuses, L'—, Ş. Solacolu, P. Baltă et C. Hoffman 481
Électrochimiques dans les sels hydratés solides, Phénomènes -s, Fl. Bărbulescu, E. Segal, A. Iliescu et I. Tincu 171
Elektrolytisches Silberbad, Gh. Facsko, F. Golumbioschi und I. Rădoi . 217
E.P.R. study of coordination compounds of Cu(II) with benzidine, P. Spacu, O. Constantinescu, I. Pascaru, C. Gheorghiu and M. Brezeanu 161

Page

F

Ferricyanure, C. Drăgulescu et P. Tribunescu 705
Force constants, V. E. Sahini and A. O. Fulea. 1045
Fused electrolytes, The halogen carbon electrode in—, I. G. Murgulescu, S. Sternberg and L. Bejan . . 447
Fused salt mixtures, electrolyses of—, S. Sternberg, C. Herdlicka and M. Terzi 305
Fused silver halides, binary mixtures—, S. Sternberg, I. Adorian and I. Galasiu 581

G

Gallium, R. Ripan, M. Kulcsár-Nováková und G. J. Kulcsár. . 1285
Gélification des savons de sodium, Cinétique de —, E. Angelescu et M. Radu 131, 509
Gélification du stéarate de sodium, Cinétique de la —, E. Angelescu et M. Radu 1403
Graphs of multiple 1,2-shifts in carbonium ions, A. T. Balaban, D. Fărcaşiu and R. Bănică 1205

H

Hétéropolyacides céro- et cériotungstiques, R. Ripan et I. Todoruţ. . 1279
Hétéropolycombinaisons d'octowolframocérates (IV), R. Ripan et I. Todoruţ. 691
Hexachloro- et hexabromotellurique, la constante d'instabilité des acides —s, R. Ripan et M. Marc . . . 1063
Hexamolybdates, aluminium and iron—, A. Duca and T. Budiu. 817
Hexathiocyanatochromiate, R. Ripan, I. Gănescu und C. S. Várhelyi,. 473, 717, 1051, 1057
Hydrodynamique de l'écoulement superficiel des solutions, E. Chifu et R. Deutsch. 873

I

Isomérisation photochimique du tri-O-(*o*-nitro-benzylidène)-mioinositol, S. Mager et M. Ionescu 533
Isomerisationen, *cis-trans-*, I. G. Murgulescu und Z. Simon, ... 21
Isomerisationen, *cis-trans*—, Z. Simon 35

Page

K

Kinetics of complex amines, decomposition-, I. G. Murgulescu and E. Segal 13
Kinetics of the thermal decomposition of complex amines, I. G. Murgulescu, E. Segal and D. Fătu 291
Kinetische Untersuchung, J. Reichel und A. Demian 1241
Коллоидная химия кремниевой кислоты, S. Tsilenski, I. Mândru, D. Ceacăreanu 67
Komplexverbindungen dreiwertiger Metalle, H. Bednar, V. Bednar, I. Lupu und E. Şuteu. 1383

L

Лантаниды, Политермы растворимости и гидратные формы нитратов, K. E. Mironov, A. P. Popov 1373
Lanthanides-violuric acid systems, Spectrophotometric study of—, E. Antonescu and S. Ploştinaru. . . 947
Light-scattering in copolymer solutions, M. Giurgea, L. Pop, I. Baltog and A. Belea 467

M

Magnetic properties of the binuclear ion $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$, J. Máthé and E. Bakk-Máthé 225
Manganèse-54, La préparation du-, P. I. Bebeşel et C. N. Ţurcanu. . 441
Mass transfer, E. Ruckenstein. . . . 1427
Membranes pour indiquer le point d'équivalence, L'utilisation des—, C. Liteanu et M. Mioşcu. . . . 863
Mercuric compounds, the determination of organo—, I. Drăguşin and N. Totir 651
2-Methylnaphthalin-6-sulfonsäure, Papierchromatographisches und spektroskopisches Verhalten der—, A. Demian und J. Reichel. . . . 263
1-Methylnaphthalin-4-sulfonsäure, Papierchromatographisches und spektroskopisches Verhalten der—, J. Reichel und B. Bader 1323
Molten alkali halides, I. G. Murgulescu and G. Vasu 681
Molten mixture NaBr + NaCl, Thermodynamic properties of the —, S. Sternberg and C. Herdlicka 29

Page

N

5-Nitrobarbiturique, ac., Sels complexes de l'—, M. P. Poni, M. Bostan et N. Iorga 343
Nitrobenzene series, substituted—, N. Bodor and A. Kövendi . . .393, 413
N. Bodor, L. Fey and A. Kövendi. 405,421
Nitrogen mustards, N. Suciu 745
p-Nitrosodimethylanilin, M. Ionescu, M. Ruse und R. Petri 529

O

Osmiums, Bestimmung des—, E. Popper, I. Pitea und L. Chiorean. . 1341
Oxidation of metals at high temperatures, D. Cismaru and N. Bonciocat 791
Oxidation of tungsten at high temperatures, D. Cismaru and A. Geangumoisin 777
Oxydation des couches minces de magnésium aux températures élevées, I. G. Murgulescu, D. Cismaru et E. Costeanu 769
Oxyde de calcium, l'—, D. Macarovici 233

P

Papierchromatographie, E. Popper, E. Florean, P. Marcu und E. Soşa 283
Phenothiazines, C. Bodea, V. Fărcăşan and T. Panea 239
Phenothiazine-5-oxide, M. Răileanu and A. Turcu 1423
Phenothiazone, Action of sodium nitrite on—, M. Răileanu, I. Radulian and S. Florea 1419
Phosphates, D. Macarovici 725
Phospho-12-molybdique, l'acide—, Al. Duca et T. Budiu. 585
Phosphoramidate, O,O-diethyl-ethanesulphonyl-, L. Almasi, A. Hantz, and E. Hamburg 273
Phosphorus-32, P. I. Bebeşel and C. N. Ţurcanu. 891
α, β, γ-Picolinium, sels de N-cétyle-, E. Angelescu et Em. Bărbulescu 1397
Piperazinverbindungen, N,N′-diamino-—, J. Dick, M. Neacşu und A. Lupea. 517
Polyamide, H. Grohn und C. Vasiliu-Oprea 1297
Polycondensation, L. Stoicescu-Crivăţ, M. Brumă et I. Zugrăvescu . . . 1135
Polyester fibre, E. Stanciu-Stoian. . 523

Page

Polymers obtenus par polyhétérocyclisation, L. Stoicescu-Crivăț, E. Măntăluță, G. Neamțu et I. Zugrăvescu 1127
Polymergemische, C. Vasile, N. Asandi und I. A. Schneider 1247
Polymers, M. Dima, I. Scondac and A. Roman, ... 965, 1229, 1333
Polyoxymethylenen, thermischer Abbau von—, I. A. Schneider, und A. Biro 783
Polyurethane elastomers, Synthesis of —, I. Matei, Gh. Mandric and V. Țăranu 843
Potassium biphtalate — potassium chloride, The pH of—, Gr. Popa, O. Enea and C. Luca 755
Pression de vapeur des sels fondus, I. G. Murgulescu et L. Marta. . . 457
Pyruvique, ac., Al. Silberg, C. Anghel et Al. Popescu 267
Pyrylium salts, Conversion of dicyclic 1,5-diketones into—, A.T. Balaban and N. S. Bărbulescu 109
Pyrylium salts, HMO calculations of the ground state of—, C. N. Renția, A. T. Balaban and Z. Simon . . 1193

R

Radioisotopes, l'obtention des—, P. I. Bebeșel et C. N. Țurcanu. . . 1345
Radiolyse de l'acétylène en solution, M. Fiti et L. Tudor. 761
Raman Spektrum der freien und koordinierten Oxalaten, V. E. Sahini, R. Beldie und M. Damaschin,. . 1361
Rare earths, P. Spacu, E. Antonescu and S. Ploștinaru 327
Refractometric study of europium complex halides, P. Spacu and E. Ivan 1079
Refractometric study of holmium complex halides, P. Spacu and E. Ivan 809
Refraktometrische Untersuchung der komplexen Gadoliniumhalogenide, P. Spacu und I. Albescu. . . . 1073
Refraktometrische Untersuchung der komplexen Samariumhalogenide, P. Spacu und I. Albescu. . . . 79
Rhénium d'avec le molybdène, Séparation du—, A. Duca, D. Stănescu et M. Pușcașu 829, 833, 839
Röntgenographic study of $MnBr_2[OP(PH)_3]_2$, D. Negoiu and D. Ciomârtan 349
Rule of average environment, On the—, C. I. Lepădatu 1175

Page

S

Sels fondus, I. G. Murgulescu, D. I. Marchidan and Cr. Telea. 1031
Silice, détermination gravimétrique de la—, C. Liteanu et S. Bran. . . 869
Silicon, on advanced purification of—, I. Niederkorn and A. Wohl. . . 85
Siloxanes, short-chain α, ω-dichloromethyl—, I. Haiduc 897
Spectra of divalent cobalt halides, absorption—, Arh. Truția and M. Musa. 927
Spectra of chromophores, electronic—, — C. I. Lepădatu 937
Spectra of nickel O,O-diethyldithiophosphate, Visible and ultraviolet absorption, R. Ripan, C. Mirel and D. Lupu 701
Spectra of praseo salts, electronic—, C. I. Lepădatu 489
Spectra of p, p'-dihydroxydiphenyl derivates, Infrared—, F. Chiraleu 999
Spectrophotométrique du système $YbCl_3$ -murexide-eau, L'étude—, P. Spacu, et M. Mavrodin 1151
Spektren von Homo- und Copolymeren des Vinyl-acetats, Ultrarot—, I. Nanu, R. Bacaloglu und Gr. Pop 975
Steroidal nitrate esters, Spectral studies—, F. Hodoșan and I. Jude 983, 993
Steroids, F. Hodoșan and A. Balogh 383
Sulfonamides of 3-amino-phenothiazines, C. Bodea, V. Fărcășan and I. Oprean 1117
Sulfur-35-labelling of tebesone I, C. Chiotan and I. Zamfir. . . . 961
Sulphonation of the styrene-divinylbenzene copolymer, I. Poinescu, A. Carpov and M. Dima. 573
Syntheses-Rezepte, A. Barabás . . . 1249

T

Tensio-actives cationiques, substance—, E. Angelescu, A. Nicolescu et Em. Bărbulescu 103
Terres rares, réactifs de séparation et de dosage des—, P. Spacu et M. Mavrodin 711
Thermodynamic functions, Excess—, R. Vîlcu and Fl. Stanciu . . . 175
Thiocyano-coordination compounds, Infrared spectra, P. Spacu and D. Camboli 157
Thiosemicarbazones, Combinaisons complexes des—, I. Grecu et M. Neamțu 1011
Thorium, L'extraction du—, S. Tătaru et Gh. Filip 733

Page

Titane (IV) d'avec le cobalt (II), le nickel et le cuivre (II), La séparation du—, Const. Gh. Macarovici et C. Stanisav 823
Triazinen, Absorptionsspektren von substituierten 2,4-Diarylamino-6-chlor-s-, J. Reichel, A. Balint und A. Demian 139

U

Uranylchloride, R. Ripan und C. Mirel 805
Uranyle-acide-*o*-aminophénol-*p*-sulfonique, le système azotate d'—, M. Mavrodin 1159
Uranyle, Combinaisons complexes de l'ion d',— R. Ripan et V. Săcelean 321
Uranyle-salicylaldoxime, système azotate d'—, G. Kiss-Imreh, Z. Székely et R. Ripan 47
Uréthanes, diphényl-sulfonyl—, C. Chiriță, C. Demetrescu, V. Ion, D. Selmiciu et Al. Mavrodin . . . 1315

Page

V

Valence-isomerism, A. T. Balaban . 1097
Vapour pressure, I. G. Murgulescu and L. Topor 1353
Vanadate, I. Lukács, C. Strusievici und C. Liteanu 953
Vanadates, S. Gocan, C. Liteanu, I. Lukács and C. Strusievici . . . 151
I. Lukács, C. Strusievici, E. Weissman and C. Liteanu 335
Vibrierende Elektrode, Gh. Facsko . 191

Z

Zéolithes — tamis moléculaires, synthèse des—, Ș. Solacolu, R. Dinescu et A. Dinescu 1083
Zirconium et de thorium, Bis-acéthylacétone-éthylènediimines de—, Const. Gh. Macarovici, E. Perțe et E. Moțiu 59
Zirconyle, combinaisons du chlorure de—, Const. Gh. Macarovici, E. Moțiu et E. Perțe 53

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

La REVUE ROUMAINE DE CHIMIE paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134–135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger :

ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve** – Tirana ■ R. D. ALLEMANDE, **Deutscher Buch-Exp. und -Import,** GmbH Leninstrasse 16–701 Leipzig ■ R. F. ALLEMANDE, **Kubon & Sagner,** POB 68 – 34 Munich ; **W. E. Saarbach,** POB 1510–6, Cologne ■ AUTRICHE, **Globus Buchvertrieb,** Selzgries 16 – Vienne XX ■ BELGIQUE, **Du Monde Entier,** 5, Place St.-Jean – Bruxelles ■ R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos,** 1, rue Tzar Assan – Sofia ■ R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian,** POB 88 – Pékin ■ R. P. D. COREENNE, **Chulphanmul** – Pyong-Yang ■ CUBA, **Cubartimpex,** Calle Ermita 48 San Pedro – La Havane ■ ESPAGNE, **Libreria Herder,** Calle de Balmos 26 – Barcelone ■ ETATS–UNIS D'AMERIQUE, **Fam Book Service,** 69 Fifth Avenue Suite 8 F – New York 10003, N.Y. ; **Continental Publications,** 111, South Mermanee Ave., St. Louis, Missouri 63105 ■ FINLANDE, **Akateminen Kirjakauppa,** POB 128 – Helsinki ■ FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne,** 111, Rue Réaumur – Paris 2 ■ GRANDE BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.,** Denington Industrial Estate, Wellingborough, Northants ■ HONGRIE, **Kultura,** POB 149 – Budapest 62 ■ ISRAEL, **Haiflepac Ltd.,** 11 Arlesoroff Street – Haïfa ; **Lepac,** 15 Rambom Street – Tel-Aviv ■ ITALIE, **So. Co. Lib. Ri. Export-Import,** Piazza Margana 33 – Rome ■ JAPON, **Nauka Ltd.,** 2 Kanda Zimbocho, 2 Chome Kiyoda-ku – Tokyo ■ R. P. MONGOLE, **Mongolgosknigotorg,** Ulan Bator ■ NORVEGE, **Norsk Bogimport,** POB 3267 – Oslo ■ PAYS-BAS, **Meulenboff,** Beulingstraat 2 – Amsterdam ■ POLOGNE **Ruch,** ul. Wilcza. 46 – Varsovie ■ PORTUGAL, **Libreria Buchholz,** Avda. Liberdade – Lisbonne ■ SUEDE, **D. C. Fritze,** Fredgatan 2 – Stockholm 16 ■ SUISSE, **Pinkus & Cie,** Froschaugasse 7 – Zurich ■ TCHECOSLOVAQUIE, **Artia,** Ve Smeckach 30 – Prague I ■ U.R.S.S., **Mejdunarodnaïa Kniga,** Moscou – G-200 ■ R. D. VIETNAM, **So Xunt Nhap, Khap Sach Bao,** Hai Ba Trung 32 – Hanoï ■ R. S. F. de YOUGOSLAVIE, **Jugoslovenska Knjiga,** Terazije 27 – Belgrade **.Forum,** Vojvode Misica – Novisad ; **Prosveta,** Terazije 16/1 – Belgrade.

En Roumanie, vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions.

Une livraison prompte vous sera assurée.

NOUS VOUS PRIONS DE RENOUVELER VOTRE ABONNEMENT POUR L'ANNEE 1967

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

19

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

MŰSZ
MENTÁCIÓS

1967 MAR 13

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală, partea I, Fitochimie,** vol. I (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 1—747 p. + 4 planches, 41 lei ; IIe vol., 1965, 748—2009 p., 1 pl., 56 lei ; IIIe vol., 1966, 2010—2783 p., 35 lei.

KAZIMIERZ GUMIŃSKI, **Termodinamica proceselor ireversibile** (Thermodynamique des processus irréversibles), 1964, 135 p., 6,50 lei (traduit du polonais).

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (La physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), 1964, 578 p., 35 lei (traduit du russe).

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois de Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei (épuisé).

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂŞCUŢIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl. 13,90 lei.

Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24.—27. September 1961), 1963, 627 p.+4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. „Informaţia" — c. 4009 43 426 **Lei 12.—**